Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

DISSERTATION

Identifizierung historischer mediterraner Farbstoffe und Pigmente mittels Double-Shot-Pyrolyse-Kapillargaschromatographie/MS (FID)

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Ao. Univ.-Prof. DI Dr. Leopold Puchinger
E166
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von
DI Andreas Gössl
9726033
Graumanngasse 38/16
1150 Wien

Wien, Oktober 2017

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen pyrolyse-gaschromatographischen massenspektrometrischen Methode zur Untersuchung von mediterranen organischen Naturfarbstoffen auf gefärbten Materialien wie Schafwolle, Baumwolle, Seide, Papier und Pergament ohne aufwändige Probenvorbereitung.

Dieses neu entwickelte Verfahren wurde für folgende Farbstoffe optimiert: Krapp, Cochenille, Saflor, Safran, Kurkuma, Färberwau, Gelbbeere, Indigo, Waid, Purpur, Alkanna, Rotholz und Blauholz. Die Rohstoffe stammten von der Historischen Wiesner-Rohstoffsammlung der TU Wien, der Firma Kremer Pigmente sowie der Aristoteles-Universität Thessaloniki.

Das gefärbte Material wurde mit Hilfe der Gaschromatographie/ Massenspektrographie unter Verwendung der Double-Shot-Pyrolyse (Thermische Desorption und Pyrolyse) untersucht.

Auf Basis der Methodenoptimierung für die oben genannten Pigmente gelang es, diese in weiterer Folge auch direkt auf der gefärbten Schafwolle sowie auf mit Purpur gefärbter Schafwolle, Baumwolle, Seide, Papier und Pergament nachzuweisen, ohne sie vorher mit einem organischen Lösungsmittel vom Trägermaterial extrahieren zu müssen. Dazu war es notwendig, das Massenspektrometer im Selected-Ion-Monitoring-Modus zu betreiben.

Danksagung

An dieser Stelle sei all jenen mein Dank ausgedrückt, die zum Abschluss dieser Arbeit und meines Studiums beigetragen haben, insbesondere

- Ao. Univ. Prof. Dr. Leopold Puchinger, für die Ermöglichung dieser Arbeit und für die Betreuung im Verlauf meiner Arbeit,

- allen Kollegen in der Arbeitsgruppe Naturstoffe und Archäometrie für die gute Zusammenarbeit und für hilfreiche Ratschläge,

- der EU für die Ermöglichung des Medcolourtech-Projekts sowie allen Projektpartnern für die Versorgung mit Proben, vor allem Frau Prof. Evangelia Varella für die besonders konstruktive Zusammenarbeit,

- jenen Einrichtungen, Unternehmen und Personen, die außerhalb einer Projektpartnerschaft zu meinen Arbeiten beigetragen haben

und zu guter Letzt meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des EU-Projekts MED-COLOUR-TECH (INCO CT 2005 015406) am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung I
Danksagung II

1. Einleitung 1
1.1. Naturfarbstoffe 1
1.1.1. Allgemeines über Naturfarbstoffe 2
1.1.2. Vorkommen von Naturfarbstoffen 3
1.1.3. Verwendung von Naturfarbstoffen 5
1.1.4. Chemie von Naturfarbstoffen 8
1.2. Methoden in der organischen Farbstoffanalyse 15
1.2.1. Gaschromatographie (GC) 15
1.2.2. Flüssigkeits- und Dünnschichtchromatographie (HPLC und DC) 18
1.2.3. Weitere Analysemethoden 20

2. Problemstellung 22

3. Material und Methodik 24
3.1. Proben 24
3.1.1. Farbstoffe 24
3.1.1.1. Historische Farbstoffe aus der Wiesner-Rohstoffsammlung 24
3.1.1.2. Rezente Farbmaterialien der Firma Kremer Pigmente (KP) 25
3.1.1.3. Organische Farbstoffe von der Aristoteles-Universität Thessaloniki (AUTh) 26
3.1.2. Referenzkomponenten von organischen Naturfarbstoffen 27
3.1.3. Gefärbte Textilien und Manuskripte 29
3.1.3.1. Mit organischen Naturfarbstoffen gefärbte Schafwollproben (AUTh) 29
3.1.3.2. Mit Purpur gefärbte Textilien und Manuskripte (Bösken-Kanold) 31
3.2. Double-Shot-Pyrolyse-Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie (Flammenionisationsdetektion) (DS-Py-GC/MS(FID)) und Evolved Gas Analysis (EGA) von organischen Naturfarbstoffen 32
3.2.1. Methodenbeschreibung 32
3.2.2. Durchführung 34
3.2.3. Geräte und Einstellungen 35

4. Ergebnisse 43
4.1. Ermittlung der optimalen Betriebsparameter der DS-Py für organische Naturfarbstoffe 43
4.1.1. EGA 20 ausgewählter organischer Farbmaterialien 43
4.1.1.1. Krapp 44
4.1.1.2. Cochenille 45
4.1.1.3. Saflor 46
4.1.1.4. Safran 47
4.1.1.5. Kurkuma 48
4.1.1.6. Färberwau 49
4.1.1.7. Gelbbeere 50
4.1.1.8. Indigo und Waid 51
4.1.1.9. Purpur 52
4.1.1.10. Alkanna 53
4.1.1.11. Rotholz und Blauholz 53
4.1.2. Variationen der Ofeneinstellungen der DS-Py-GC/MS 54
4.1.2.1. Ofenprogramme der TD 54
4.1.2.2. GC-Ofenprogramm der Py 56
4.1.2.3. Pyrolysetemperatur 56
4.2. DS-Py-GC/MS 20 ausgewählter organischer Farbmaterialien 58
4.2.1. Krapp 59
4.2.2. Cochenille 63
4.2.3. Saflor 66
4.2.4. Safran 69
4.2.5. Kurkuma 72
4.2.6. Färberwau 74
4.2.7. Gelbbeere 77
4.2.8. Indigo und Waid 79
4.2.9. Purpur 82
4.2.10. Alkanna 85
4.2.11. Rotholz 87
4.2.12. Blauholz 90

4.3. DS-Py-GC/MS-Bestimmung von 12 organischen Farbstoffen direkt auf Schafwolle 93
4.3.1. Krapp 94
4.3.2. Cochenille 95
4.3.3. Saflor 97
4.3.4. Safran 99
4.3.5. Kurkuma 100
4.3.6. Färberwau 102
4.3.7. Gelbbeere 104
4.3.8. Indigo 105
4.3.9. Purpur 107
4.3.10. Alkanna 113
4.3.11. Rotholz 114
4.3.12. Blauholz 116
4.4. DS-Py-GC/MS purpurgefärbter Textilien und Manuskripte 118

5. Diskussion 126

6. Zusammenfassung 135

7. Literaturverzeichnis 137

1. Einleitung

1.1. Naturfarbstoffe

Zu Beginn seien mehrere Begriffe zum Thema Farbstoffe erklärt. Die Informationen dafür stammen aus drei Literaturstellen [1-3].

Unter **Farbe** wird im technisch-wissenschaftlichen Bereich ausschließlich der durch das Auge vermittelte Sinneseindruck (Rot, Gelb, Blau etc.) verstanden.

Die Sammelbezeichnung für alle farbgebenden Stoffe lautet **Farbmittel**. Dazu zählen Farbstoffe und Pigmente.

Farbstoffe sind in Lösungs- und/oder Bindemitteln lösliche Farbmittel. Man unterscheidet zwischen Naturfarbstoffen und synthetischen Farbstoffen.

Pigmente sind in Lösungs- und/oder Bindemitteln unlösliche Farbmittel.

Färberpflanzen nennt man Pflanzen, aus denen Farbstoffe gewonnen werden können.

Als **Färbedrogen** werden durch Trocknen haltbar gemachte, Farbstoff liefernde Pflanzen, Pflanzenteile und Tiere bezeichnet.

Direktfarbstoffe liegen in wässrigen Lösungen in kolloidaler Form vor und ziehen ohne Vorbehandlung direkt auf die Cellulose der Baumwolle und das Keratin der Schafwolle auf. In dieser Form werden sie von der Faser adsorbiert und lagern sich in deren intermizellare Räume ein, ohne eine echte chemische Bindung einzugehen.

Beizenfarbstoffe enthalten sauer oder basisch wirkende funktionelle Gruppen und bilden mit der vorbehandelten Faser Ionenbindungen oder Chelatkomplexe. Die Vorbehandlung erfolgt mit Beizmitteln, vor allem Metallsalzen, deren Metalle sich einerseits mit den Aminosäuregruppen der Proteinfasern und andererseits mit den Farbstoffen verbinden und so eine Verbindung zwischen Faser und Farbstoff

herstellen. Neben der Fixierung des Farbstoffs können die Beizen auch eine Veränderung des Farbtons bewirken. Für schwer- bis unlösliche Salze oder Komplexverbindungen wasserlöslicher Farbstoffe wird die Bezeichnung **Farblack** verwendet.

Küpenfarbstoffe sind in der Ketoform wasserunlöslich und werden durch Reduktion in alkalischer Lösung in die wasserlösliche Enolform gebracht. Nach dem Aufziehen auf die Faser werden sie durch Oxidation an der Luft wieder in die unlösliche Ketoform überführt. Der Farbstoff haftet fein verteilt zwischen den Fasern, es kommt zu keiner chemischen Bindung.

1.1.1. Allgemeines über Naturfarbstoffe

Älteste Hinweise auf den Gebrauch von Farbmitteln geben bereits etwa 100000 Jahre alte Fundstücke, auf denen ockerhaltige Farbreste entdeckt worden sind [4]. Das Färben von Textilien zählt mit einer Geschichte von über 4000 Jahren zu den ältesten angewandten Technologien der Menschheit. Angesichts des hohen Werts, den hochwertige Farbstoffe besaßen, erfüllten gefärbte Kleidungsstücke in alter Zeit nicht bloß dekorative Zwecke, sondern sie dienten auch zur Präsentation von Wohlstand, Macht und einer hohen sozialen Stellung [5].

Farbmittel wurden aus mehreren Quellen in der Natur gewonnen: aus Erden und Mineralien, aus Pflanzen und auch aus Tieren. Als Farbstoffe für die Textilfärbung wurden diverse Pflanzenteile herangezogen: Wurzeln, Hölzer, Rinden, Blätter, Samen und Früchte. Weiters wurden für Textilien Farbstoffe aus Flechten, Pilzen, Läusen und Schnecken verwendet [2]. Vor allem die tierischen Farbstoffe waren wegen limitierter Verfügbarkeit und großen Aufwands bei der Herstellung sehr wertvoll [5]. Die hohe Nachfrage führte im Fall der Purpurschnecke bereits vor Jahrtausenden auch ohne heutige Technologie zur lokalen Überfischung [6].

Erst Mitte des 19. Jahrhunderts konnten erstmals synthetische Farbstoffe hergestellt werden [7]. Die Naturfarbstoffe wurden bald stark zurückgedrängt, weil immer mehr künstliche Farbstoffe einfacher und billiger produziert werden konnten als die angestammten natürlichen [1, 5].

Auch wenn die künstlichen Farbstoffe nach wie vor dominieren, ist in den letzten Jahren der Stellenwert der traditionellen Farbstoffe und Färbeverfahren wieder gestiegen. So wurden die Indigofärberei der Familie Koó von der UNESCO zum „immateriellen Kulturerbe“ ernannt [8] und von 2006 bis 2008 das EU-Projekt MED-COLOUR-TECH durchgeführt. Den Unterlagen zu diesem Projekt sind mehrere Gründe entnommen, die zu dieser Wertschätzung geführt haben:

Naturfarbstoffe kommen aus erneuerbaren Quellen und führen bei vernünftiger Nutzung zu geringerer Umweltverschmutzung und zu geringerem Gesundheitsrisiko für Menschen als die Verwendung von synthetischen Farbstoffen. Einige sind für die Pharmakologie interessant, weil sie chemisch Substanzen ähneln, die eine positive Wirkung auf den menschlichen Körper zeigen.

In kultureller Hinsicht sind nicht nur die Verfahren der Farbstoffherstellung und des Färbens bedeutend, auch die Bewahrung von materiellem Kulturerbe mit Hilfe fundierteren Wissens über Färbetechnologie oder gar durch mögliche Standardisierung der Konservierungs- und Restaurierungsverfahren ist wichtig. Genaueres Wissen über alte Färbemethoden könnte ebenso der Geschichtsforschung zu Gute kommen.

Da neben der Schaffung neuer Arbeitsplätze im Farbstoffbereich auch eine Stärkung des Tourismus erhofft wird, sind die Bemühungen um Revitalisierung der alten Techniken auch wirtschaftlich interessant. Die Adaption traditioneller Verfahren durch neuere technische Entwicklungen könnte zu mehr Wettbewerbsfähigkeit verhelfen [9].

1.1.2. Vorkommen von Naturfarbstoffen

Natürliche Farbstoffe lassen sich zwei unterschiedlichen Gruppen zuordnen: den pflanzlichen und den tierischen Farbstoffen. Erstere können aus allen Pflanzenteilen gewonnen werden, die Quellen reichen von Früchten und Samen sowie Blüten und Blättern über Stengeln, Hölzer und Rinden bis zu den Wurzeln. Auch Flechten und Pilze werden zu den pflanzlichen Farbstoffen gezählt. Bei den tierischen Farbstoffen

handelt es sich vorzugsweise um Meeresschnecken oder auch bestimmte Lausarten [2].

Tabelle 1.1: Vorkommen der untersuchten Farbstoffe [1, 2]

Farbstoff	Quelle	Herkunft
Krapp	Wurzeln	Mittelmeerländer, Kleinasien
Cochenille	Läuse	Mittel- und Osteuropa, Kleinasien, GUS, Amerika
Saflor	Blüten	Orient, Nordafrika, Indien, Zentral- und Ostasien, Südeuropa, Amerika
Safran	Blütennarben	Mittelmeerländer, Orient, Zentral- und Ostasien, Indien, Nordamerika
Kurkuma	Rhizom	Asien
Färberwau	oberirdische Pflanzenteile	Mittel- und Südeuropa
Gelbbeere	unreife Beeren	Europa, Asien, Nordafrika
Indigo	Blätter	Tropen und Subtropen aller Kontinente
Waid	Blätter	Nordafrika, Indien, Vorder-, Zentral- und Ostasien, Europa
Purpur	Schnecken	Mittelmeer, östlicher und westlicher Atlantik, Pazifik
Alkanna	Wurzeln	Süd- und Osteuropa, Vorderasien
Rotholz	Kernholz	Südamerika
Blauholz	Kernholz	Zentral- und Südamerika

Farbstoffe sind in der Natur in einer großen Vielfalt vorhanden. Obwohl ein großer Teil davon wegen mangelnder Licht- oder Waschechtheit zum Färben von Textilien schlecht geeignet ist, wurden mit der Zeit weltweit zahlreiche Farbstoffe gefunden, mit denen intensive und haltbare Färbungen erreicht werden konnten. Einige davon wurden auf mehreren Kontinenten gefunden. Die Tabelle 1.1 zeigt sowohl das

biologische wie auch das geografische Vorkommen der in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe.

1.1.3. Verwendung von Naturfarbstoffen

In diesem Kapitel ist die Verwendung jener Farbmaterialien genauer beschrieben, von denen für diese Arbeit Proben herangezogen wurden [2, 10, 11]. Allein aus den wichtigsten Anwendungen der nachfolgend behandelten Farbstoffe lässt sich erkennen, dass Naturfarbstoffe vielfältig einsetzbar sind, der Aktionsradius beginnt bei der Bekleidung und reicht über Lebensmittel und Kosmetik bis zu Wissenschaft und Kunst.

Krapp ist ein Beizenfarbstoff und wird aus den Wurzeln der Pflanze ***Rubia tinctorum*** gewonnen, die ausgegraben, gewaschen, zerkleinert und getrocknet werden. Die getrockneten Wurzeln ergeben eine rote Farbe, mit entsprechenden Beizen sind orange bis violette Abstufungen möglich. Schafwolle, pflanzliche Fasern und Leder wurden mit Krapp gefärbt, dessen Nutzung sich bis in die Antike nachweisen lässt.

Cochenille wird aus den getrockneten und gemahlenen Körpern von weiblichen Läusen der Art ***Dactylopius coccus*** gewonnen, deren Wirtspflanzen mehrere Kakteenarten wie ***Opuntia decumana*** sind. Mit diesem roten Beizenfarbstoff werden Schafwolle und Seide gefärbt, die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch eine relativ hohe Licht- und Waschechtheit aus. Cochenille wird häufig in der Kosmetikindustrie und in der Lebensmittelfärbung verwendet. Während sie in Europa erst von den Spaniern nach der Entdeckung Mexikos eingeführt wurde, war sie dort bereits vor der Inkazeit in Verwendung.

Saflor (***Carthamus tinctorius***) war bereits im alten Ägypten eine beliebte Färberpflanze. Die Blüten werden zuerst im Schatten getrocknet, danach in Wasser gewaschen, ausgepresst und mit Alkalien behandelt, sodass ein roter Farbstoff gewonnen wird, der besonders auf Baumwolle ohne Beize aufzieht. Saflor wurde auch für die Herstellung von Malerfarben und Schminke sowie zum Färben von Speisen und Getränken verwendet.

Safran wird aus den Stigmata, den Fäden der Staubgefäße, des ***Crocus sativus*** gewonnen, die im Herbst gesammelt und getrocknet werden. Durch den dazu notwendigen Aufwand erklärt sich der hohe Preis für diesen gelben Direktfarbstoff, der nicht nur zum Färben von Wolle, Seide und Baumwolle, sondern auch zum Würzen und zum Färben von Back- und Zuckerwaren eingesetzt wird. Während Safran erst im Mittelalter nach Europa gebracht wurde, war er weiter östlich schon in vorchristlicher Zeit in Verwendung.

Kurkuma ist heute hauptsächlich als Gewürz und gelbe Lebensmittelfarbe in Gebrauch. Zum Färben werden die Rhizome von ***Curcuma longa*** und anderen Kurkuma-Arten eingesetzt, die wegen der einfachen Handhabung bereits von primitiven Völkern verwendet wurden. Kurkuma kann sowohl als Direktfarbstoff wie auch auf gebeizten Textilien angewandt werden.

Färberwau ist ein gelber Beizenfarbstoff, der aus den oberirdischen Teilen der ***Reseda luteola***, besonders aus den Samenhülsen, gewonnen wird und sich am besten für die Färbung von Seide eignet. Gewöhnlich wird eine Alaunbeize verwendet, mit anderen Beizen können olivfarbene und bronzene Färbungen erreicht werden. Färberwau wurde in Europa bereits in vorchristlicher Zeit verwendet.

Getrocknete unreife Beeren von Sträuchern der Gattung ***Rhamnus*** bilden den Beizenfarbstoff **Gelbbeere**. Zur Farbstoffgewinnung werden die Beeren ausgepresst, der erhaltene Saft mit kochendem Wasser extrahiert und der Extrakt eingedampft. Mit geeigneten Beizen kann man außer gelben auch orange, braune und olivfarbene Schattierungen erhalten.

Die **Indigopflanze** (***Indigofera tinctoria***) wurde in Europa erst ab dem 17. Jahrhundert zum Färben verwendet, obwohl sie zum Beispiel in Ägypten bereits weit vor Christi Geburt in Gebrauch war. Aus ihr wird Indigotin aus der Vorstufe Indican gewonnen, mit weniger Aufwand und mit größerer Ausbeute als aus dem Waid. Deswegen blieb sie bis zur Massenproduktion von synthetischem Indigo wichtigster Lieferant von blauem Farbstoff. Mit Indigo wird unter anderem der für Jeans typische blaue Farbton erzeugt.

Waid (***Isatis tinctoria***) wurde in Mitteleuropa lange Zeit zum Blaufärben verwendet. Der Küpenfarbstoff enthält in den Blättern Isatan B, das bei der Verküpung in den blauen Farbstoff Indigotin umgewandelt wird. Zur Erzeugung von Indigotin wurde bei Waid ein sehr aufwändiger und geruchsintensiver Prozess unter Verwendung einer Urinküpe angewandt. Waid wurde bereits 1552 v. Chr. in einem Papyrus als Farbstoff benannt und in Europa erst ab dem 17. Jahrhundert von Indigo abgelöst.

Purpur ist ein Küpenfarbstoff und wird aus Sekreten gewonnen, die mehrere Wasserschneckenarten, darunter ***Murex trunculus***, produzieren. Aus verschiedenen Schneckenarten erhält man unterschiedliche Farbtöne, die von rötlich bis bläulich gehen. Da die Schnecken nur sehr wenig Farbstoff enthalten, ist Purpur einer der teuersten Farbstoffe der Welt, der für teure Textilien und auch für wichtige Dokumente verwendet wurde. Die Verwendung dieses Farbstoffs ist bereits in Bibel und Talmud dokumentiert und gab den Phöniziern ihren Namen (φοίνιξ = purpurrot).

Alkanna ist ein roter Beizenfarbstoff aus der Wurzel der ***Alkanna tinctoria***. Mit dem Extrakt aus der Wurzel wird vor allem Schafwolle oder Seide gefärbt, die dabei erhaltenen Färbungen sind empfindlich. Weitere Einsatzgebiete sind Kattundruck, Kosmetik, rote Pigmente und Färben von Wein.

Als **Rotholz** werden die rot färbenden Kernhölzer einiger ***Caesalpinia***-Arten, zum Beispiel ***Caesalpinia brasiliensis*** oder ***Caesalpinia echinata***, bezeichnet. Die genannten Hölzer wurden nach der Entdeckung Amerikas in Europa eingeführt, während andere *Caesalpinia*-Hölzer bereits lange davor bekannt waren. Das Land Brasilien wurde nach dem Farbstoff benannt, dessen Farbe geringe Lichtechtheit aufweist. Rotholz war zur Färbung von Baumwolle und Schafwolle und zur Herstellung roter Tinte verwendet.

Blauholz kam nach der Eroberung von Mexiko durch die Spanier nach Europa. Der Farbstoff wird aus dem Kernholz des ***Haematoxylum campechianum*** gewonnen, mit dem neben blauen auch schwarze, graue und violette Farbtöne erzielt werden können. Er eignet sich zum Färben verschiedener natürlicher und synthetischer

Fasern sowie Leder, Federn und Pelz und wird in der Mikroskopie und zur Herstellung von Tinte verwendet.

1.1.4. Chemie von Naturfarbstoffen

Eine chemische Verbindung erscheint farbig, wenn sie aus dem Spektrum der einfallenden Strahlen einen Teil zu absorbieren vermag, der im für das menschliche Auge sichtbaren Spektralbereich liegt [3]. Das Charakteristikum aller Farbstoffe ist also ihre Fähigkeit, Energie eines Teils der elektromagnetischen Strahlung zu absorbieren, der für das menschliche Auge sichtbar ist [7]. Je nach Wellenlänge des absorbierten Lichts entsteht dabei ein bestimmter Farbeindruck, Beispiele dafür sind in der Tabelle 1.2 angeführt.

Tabelle 1.2: Zusammenhang zwischen absorbierter Wellenlänge bzw. Farbe und beobachteter Farbe [12]

absorbiertes Licht		Farbeindruck
Wellenlänge (in nm)	Farbe	(beobachtete Farbe)
730	purpur	grün
640	rot	blaugrün (cyan)
590	orange	blau
550	gelb	indigoblau
530	gelbgrün	violett
510	grün	purpur (magenta)
490	blaugrün	rot
450	blau	orange
425	indigoblau	gelb
400	violett	grünlich-gelb

Die Grundbedingung für eine selektive Absorption ist das Vorhandensein von π-Elektronen. Die π-Elektronen eines Systems mit einer Doppelbindung sind nur schwer anregbar und absorbieren im UV-Bereich. In einer Verbindung mit mehreren π-Elektronenpaaren ergeben sich aus deren Zusammenwirken delokalisierte π-Elektronensysteme, und die Absorption wird zu kleineren Frequenzen verschoben, sodass eine selektive Absorption im sichtbaren Bereich erfolgen kann. In den delokalisierten π-Elektronensystemen konjugierter Doppelbindungen nimmt mit

jedem π-Elektronenpaar die Delokalisierung zu, die selektive Absorption wird somit immer weiter verschoben.

Ungesättigte Atomgruppen mit relativ leicht anzuregenden π-Elektronen vermögen in Wechselwirkung mit anderen π-Elektronensystemen ebenfalls eine Verschiebung in den sichtbaren Bereich zu bewirken. Als solche so genannte Chromophore wirken unter anderen Azo-, Carbonyl-, Nitro- und Nitrosogruppen [3].

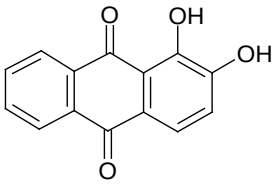
Funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren beeinflussen die Absorption, wodurch der Farbeindruck des Grundmoleküls verändert werden kann. OH-, COOH-, NH_2-, SO_3H- und weitere Gruppen mit diesem Effekt werden Auxochrome genannt. Chemische Verbindungen mit chromophoren Gruppen, die erst durch Einführung einer auxochromen Gruppe farbig werden, werden Chromogene genannt.

Bewirkt der Eintritt der auxochromen Gruppe in das Chromogen eine Vertiefung des Farbeindrucks, ohne dass sich die Farbe ändert, so spricht man von einem hyperchromen, bei einer Aufhellung von einem hypochromen Effekt. Die Verschiebung der Absorptionsbanden eines Chromophors zu längeren Wellenlängen infolge Erleichterung seiner Elektronenanregung heißt Bathochromie, zu kürzeren Wellenlängen infolge Erschwerung der Elektronenanregung Hypsochromie.

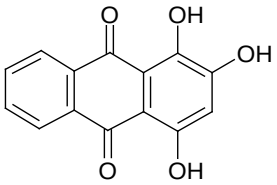
Antiauxochrome sind funktionelle Atomgruppen wie Carbonyl- oder Nitro-Gruppen, die in Chromophoren den Auxochromen entgegenwirken. Sie können nur durch Mesomerie mit Auxochromen über das konjugierte Doppelbindungssystem eines Chromogens Farbverstärkung hervorrufen [13].

Auf den folgenden Seiten werden jene Farbstoffe vorgestellt, die in den für diese Arbeit ausgewählten Proben enthalten sind [10, 11, 14]. Die Ordnung erfolgt nach dem chemischen Grundkörper, den meisten Naturfarbstoffen sind mehrere ähnliche Farbstoffe als Komponenten zuzuordnen.

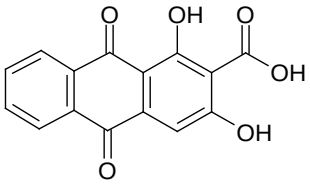
Anthrachinonfarbstoffe



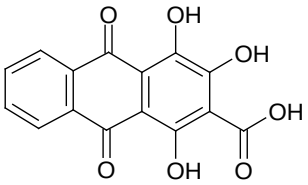
Alizarin $C_{14}H_8O_4$



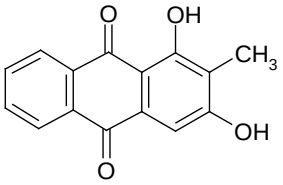
Purpurin $C_{14}H_8O_5$



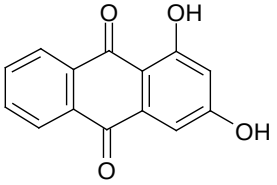
Munjistin $C_{15}H_8O_6$



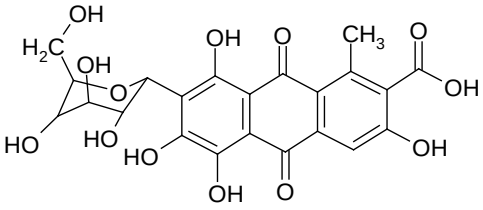
Pseudopurpurin $C_{15}H_8O_7$



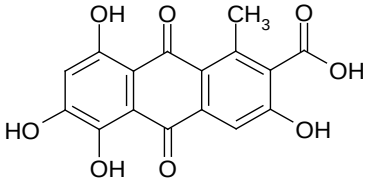
Rubiadin $C_{15}H_{10}O_4$



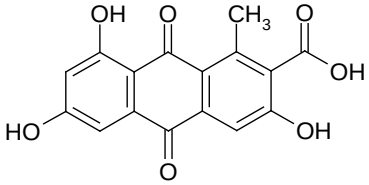
Xanthopurpurin $C_{14}H_8O_4$



Karminsäure $C_{22}H_{20}O_{13}$



Kermessäure $C_{16}H_{10}O_8$

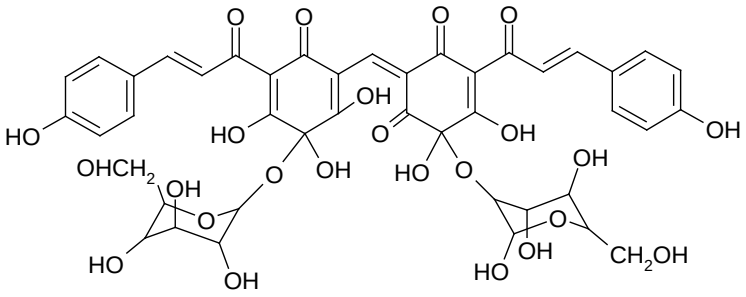


Flavokermessäure $C_{16}H_{10}O_7$ (Laccainsäure D)

Alizarin, Purpurin, Munjistin, Pseudopurpurin, Rubiadin und Xanthopurpurin sind nicht nur in diversen Krapparten, sondern auch in zahlreichen anderen Färbepflanzen zum Beispiel der Gattung *Morinda* enthalten. Hauptfarbstoffe im Krapp sind Alizarin und Purpurin.

Die drei Säuren sind in den Läusen *Kermes vermilio* und *Dactylopius coccus* zu finden, aus denen die Farbstoffe Kermes und Cochenille gewonnen werden. Karminsäure ist mit 94-98% Hauptbestandteil der Cochenille, wohingegen Kermessäure und Flavokermessäure nur in Mengen von 0,4 bis 2,2% in ihr vorkommen.

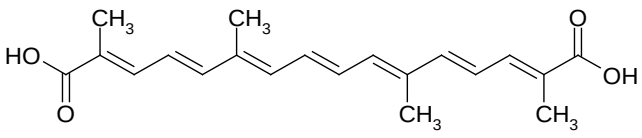
Benzochinonfarbstoffe



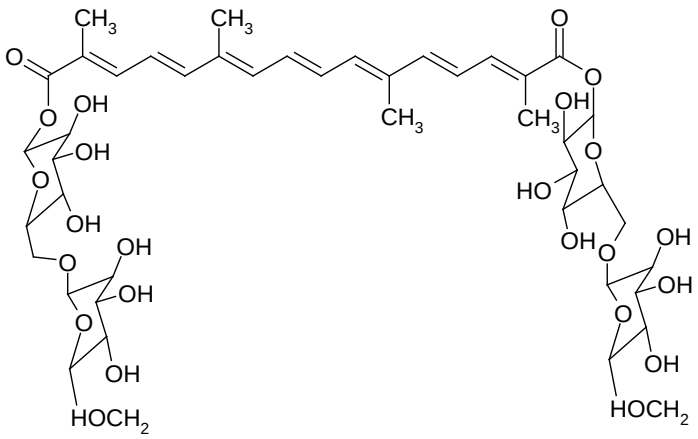
Carthamin $C_{43}H_{42}O_{22}$

Dieser Farbstoff ist im Saflor in einer Menge von 0,3 bis 0,6% enthalten.

Carotinoidfarbstoffe



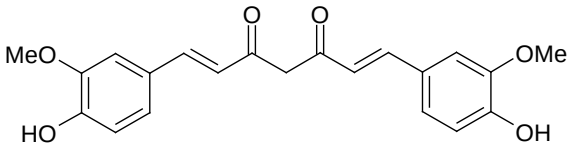
Crocetin $C_{20}H_{24}O_4$



Crocin $C_{44}H_{64}O_{24}$

Diese beiden Substanzen kommen unter anderen im Safran vor.

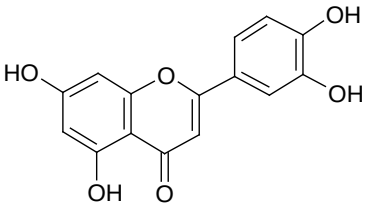
Diaryloylmethanfarbstoffe



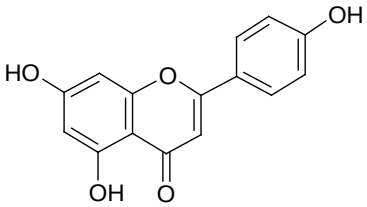
Curcumin $C_{21}H_{20}O_6$

Curcumin ist mit einem Prozentsatz von 1,2 bis 5,4 in der Kurkuma enthalten.

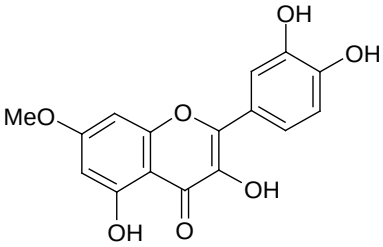
Flavonoidfarbstoffe



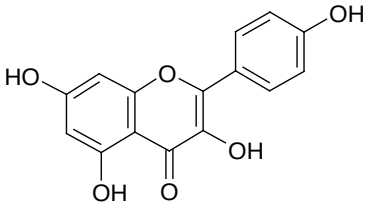
Luteolin $C_{15}H_{10}O_6$



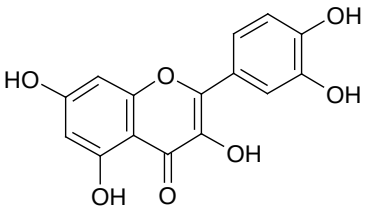
Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$



Rhamnetin $C_{16}H_{12}O_7$



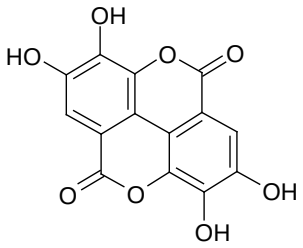
Kaempferol $C_{15}H_{10}O_6$



Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$

Luteolin und Apigenin sind im Färberwau zu finden. Quercetin zählt zu den am häufigsten vorkommenden Pflanzenfarbstoffen und ist neben Kaempferol und der Hauptkomponente Rhamnetin in der Gelbbeere enthalten.

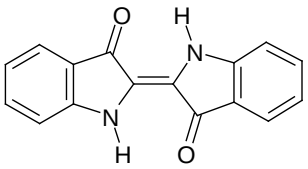
Gallotanninfarbstoffe



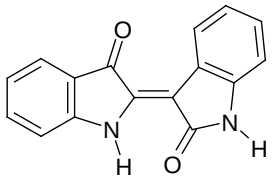
Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$

Der Gehalt von Gerbstoffen wie Ellagsäure beträgt bei Blauholz bis zu 10%.

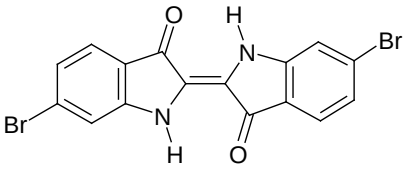
Indigoide Farbstoffe



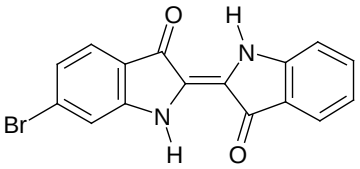
Indigotin $C_{16}H_{10}N_2O_2$



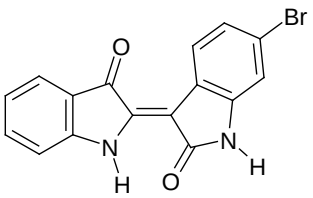
Indirubin $C_{16}H_{10}N_2O_2$



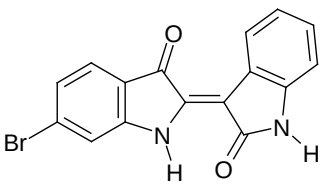
6,6´-Dibromindigotin $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$



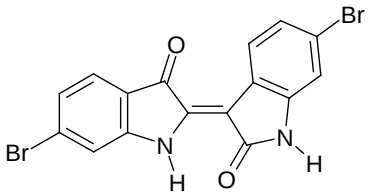
6-Bromindigotin $C_{16}H_9BrN_2O_2$



6-Bromindirubin $C_{16}H_9BrN_2O_2$



6´-Bromindirubin $C_{16}H_9BrN_2O_2$

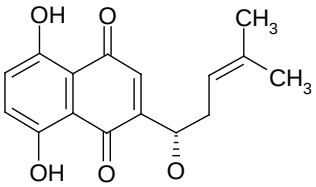


6,6´-Dibromindirubin $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$

Indigotin wird aus den im Indigostrauch bzw. im Waid vorkommenden Vorprodukten Isatan B und Indican gewonnen. Daneben gibt es bis zu 15% Indirubin.

6,6´-Dibromindigotin ist der Hauptfarbstoff der Purpurschnecke, während vor allem Indirubin, 6-Bromindirubin und 6´-Bromindirubin nur in geringen Mengen enthalten sind.

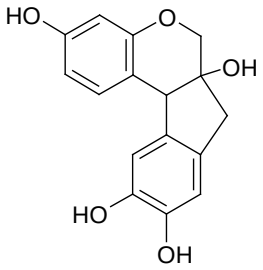
Naphthochinonfarbstoffe



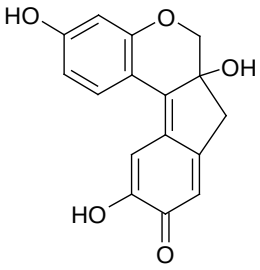
Alkannin $C_{16}H_{16}O_5$

Dieser Farbstoff ist in einer Menge von 5-6% in den Alkannawurzeln enthalten.

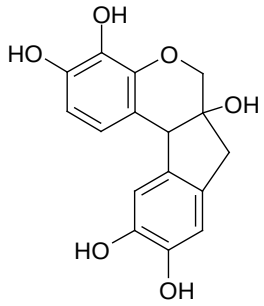
Neoflavonoidfarbstoffe



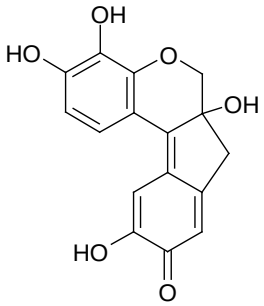
Brazilin $C_{16}H_{14}O_5$



Brazilein $C_{16}H_{12}O_5$



Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$



Hämatein $C_{16}H_{12}O_6$

Brazilin und Brazilein sind in diversen Rotholz-Arten, Hämatoxylin und Hämatein in Blauholz zu finden. Der Gehalt an Hämatoxylin in Blauholz beträgt ca. 9 bis 12%.

Von den eben vorgestellten Substanzen standen Munjistin, Pseudopurpurin, Kaempherol, Alkannin und Brazilin für die Untersuchungen nicht zur Verfügung.

1.2. Methoden in der organischen Farbstoffanalyse

Chromatographische Trennmethoden werden seit Beginn des 20. Jahrhunderts zur Analyse von komplexen Mischungen eingesetzt und haben ihren Ursprung in der Farbstoffindustrie [10], wovon heute noch die Bezeichnung Chromatographie Zeugnis ablegt (χρώμα = Farbe). Da in dieser Arbeit Gaschromatographie verwendet wurde, wird diese Methode als erste vorgestellt, obwohl sie keine klassische Methode in der Farbstoffanalyse darstellt.

1.2.1. Gaschromatographie (GC)

Bei der Gaschromatographie (GC) werden verdampfbare Mehrkomponentengemische mittels einer Trennsäule aufgetrennt, die im Wesentlichen ein dünnes synthetisches Quarzrohr ist, an dessen Innenseite sich eine flüssige stationäre Phase befindet, die für die Auftrennung des Substanzengemisches verantwortlich und somit der aktive Teil des Verfahrens ist. Es gibt stationäre Phasen mit unterschiedlicher Polarität, die je nach Problemstellung ausgewählt werden können. Als mobile Phase dient ein inertes Trägergas, welches sehr oft Helium ist.

Die Probe muss während der Trennung gasförmig vorliegen. Durch Verdampfung in einem Injektor können außer gasförmigen Komponenten auch flüssige Proben aufgegeben werden, dazu wurden einige verschiedene Injektionsmethoden entwickelt [15, 16]. Mit der Pyrolyse-Gaschromatographie (Py-GC) können auch Substanzen untersucht werden, die nicht verdampfbar sind, was auch in dieser Arbeit praktiziert wurde.

Pyrolyse bedeutet im Allgemeinen die thermische Zersetzung von Stoffen in Spaltprodukte zur Gewinnung von niedermolekularen Produkten. Bei der Verwendung der Py-GC zur Charakterisierung von Farbstoffgemischen werden während der Pyrolyse jedoch nicht alle Komponenten abgebaut, sondern auch manche unverändert freigesetzt, und anschließend wird das entstandene Gasgemisch gaschromatographisch aufgetrennt. Die Pyrolyse wird in Verbindung mit der Kapillargaschromatographie überwiegend zur Analyse von hochmolekularen Verbindungen eingesetzt, wie sie auch bei den Farbmitteln vorkommen.

Es kann grundsätzlich zwischen off-line-Pyrolyse und on-line-Pyrolyse unterschieden werden. [15] Bei der off-line-Pyrolyse wird die Probe in einem geschlossenen System thermisch zersetzt, im Anschluss daran wird ein Teil des Gasgemischs entnommen und auf die Kapillarsäule aufgegeben. Die entstehenden Produkte können jedoch leicht miteinander weiterreagieren, auch die Entnahme einer repräsentativen Probe gestaltet sich schwierig, weil Pyrolyseprodukte zur Kondensation neigen können. Ein weiterer Nachteil dieser Technik ist der Bedarf an relativ großen Probenmengen.

Bei der on-line-Pyrolyse werden die Pyrolyseprodukte bereits während der Pyrolyse mit dem Trägergas auf eine Trennsäule gespült, wodurch Sekundärreaktionen erschwert werden. Außerdem gelangt durch diese Methode die Gesamtheit der Pyrolyseprodukte auf die Trennsäule, weshalb nur kleine Probenmengen benötigt werden. Die Pyrolyse findet bei Anwendung dieser Technik immer in einer inerten Trägergasatmosphäre statt, die Erhitzung einer Probe in einer Sauerstoffatmosphäre mit anschließender chromatographischer Auftrennung der dabei gebildeten Produkte ist aus gerätetechnischen Gründen eher selten.

Ein weit verbreiteter Detektor in der GC ist der Flammenionisationsdetektor (FID), bei dem die zu detektierenden Substanzen in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme ionisiert werden. Der bei der Verbrennung von organischen Stoffen mit C-H- und C-C-Bindungen entstehende Ionenstrom wird gemessen, das so erzeugte Signal kann aufgezeichnet werden. Durch den Vergleich der Chromatogramme mit Referenzsubstanzen kann die untersuchte Probe identifiziert werden.

Am häufigsten wird ein Massenspektrometer (MS) zur Detektion in der GC verwendet. Durch die regelmäßige Aufnahme von Massenspektren wird ein dreidimensionaler Datensatz erhalten. Damit kann jeder Komponente ein Spektrum zugeordnet werden, das mit den Einträgen einer MS-Bibliothek abgeglichen werden kann, was den Substanznachweis unbekannter Stoffe wesentlich erleichtert.

Eine der ältesten Einsatzmöglichkeiten der GC in der Analyse von Farbstoffen ist die gaschromatographische Trennung von Naturfarbstoffen aus den Klassen der Anthrachinon- und der Flavonoidfarbstoffe in Form von Trimethylsilylethern [11]. In späteren Jahren sind in der Fachliteratur andere Anwendungsmöglichkeiten aus diesem Bereich beschrieben worden, zu denen folgende gehören:

Fabbri et al. [17] untersuchten Anthrachinonfarbstoffe und Indigo mit Py-GC/MS nach Methylierung mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), indem die Proben in einer wässrigen TMAH-Lösung gelöst und 10 s bei 700°C pyrolysiert wurden. Diese Methode wurde von den Autoren als geeignet für die Identifizierung von Farbstoffen in historischen Proben erachtet.

Deshalb wurden von dieser Gruppe später Gemälde auf Indigo untersucht [18]. Bei diesen Versuchen wurden die Farbstoffe mit Hexamethyldisilazan (HMDS) silyliert oder mit TMAH methyliert und die erhaltenen Lösungen nach deren Pyrolyse mit einem beheizten Filament bei 600°C mittels GC/MS analysiert.

Casas-Catalán und Doménech-Carbó [19] untersuchten vier verschiedene Naturfarbstoffe mit Py-GC/MS. Auch hier wurden HMDS und TMAH zum Derivatisieren der Farbstoffe verwendet und miteinander verglichen. Laut dieser

Arbeit lassen sich die vier Farbstoffproben auf die in ihr beschrieben Weise eindeutig identifizieren.

Rehorek und Plum [20] untersuchten verschiedene aromatische Amine und Azofarbstoffe mit Py-GC/MS bei Pyrolysetemperaturen von 300 bis 800°C. Diese Messungen ergaben für die meisten Komponenten eine optimale Pyrolysetemperatur von 500°C. Auch die erfolgreiche Anwendung der beschriebenen Methode auf eine Abwasserprobe aus einem Färbeprozess wird in dieser Arbeit beschrieben.

Degani et al. [21] führten GC/MS-Messungen mit Extrakten von 12 Färbepflanzen durch, die vor der Aufgabe mit N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA) + 1 % Trimethylchlorsilan (TMCS) silyliert wurden. Diese Versuche wurden mit Erfolg auf verschiedene Wollproben angewandt, unter denen Proben eines historischen Teppichs waren, indem die Farbstoffe mit einer Mischung aus Methanol und Salzsäure extrahiert wurden.

1.2.2. Flüssigkeits- und Dünnschichtchromatographie (HPLC und DC)

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Dünnschichtchromatographie (DC) sind chromatographische Methoden, bei denen flüssige mobile und feste stationäre Phasen verwendet werden. Neben der Normalphasen-Chromatographie mit einer polaren stationären Phase und einer unpolaren mobilen Phase wird zur Analyse von Naturfarbstoffen häufig auch der Ansatz der Umkehrphasen-Chromatographie mit einer unpolaren stationären Phase und einer polaren mobilen Phase verwendet.

Die HPLC ist eine weit verbreitete Analysemethode für Naturfarbstoffe. Da mit ihr große Fortschritte in der Untersuchung organischer Farbmaterialien erreicht wurden [11], hat sie allmählich die DC verdrängt. Die große Zahl an Publikationen über Farbstoffuntersuchungen mittels HPLC [15, 22-28] belegt die große Beliebtheit der HPLC in der Analyse von Naturfarbstoffen und gefärbten historischen Textilproben.

Farbstoffproben müssen vor der Probenaufgabe in Lösung gebracht werden, was durch Behandlung mit starken Säuren, durch Methylierung und durch

Komplexbildung erreicht werden kann [29]. Die Probenaufgabe erfolgt entweder über einen manuellen Injektor oder über einen Autosampler, anschließend erfolgt die Trennung in der Chromatographiesäule. In der HPLC ist die stationäre Phase in kurzen Säulen enthalten, die üblicherweise einen Innendurchmesser von 2 bis 4,6 mm und eine Länge von 10 bis 30 cm aufweisen. Die Umkehrphasen-Chromatographie wird oft wegen ihrer hohen Trennleistung bevorzugt [10].

Nach der Auftrennung werden die Komponenten über ihre Retentionszeiten identifiziert, die aus Messungen von Standardsubstanzen bekannt sind. Der Einsatz eines Diodenarraydetektors ermöglicht im Gegensatz zur Verwendung eines herkömmlichen UV/VIS-Detektors zusätzlich die regelmäßige Aufnahme von UV/VIS-Spektren, wodurch ein dreidimensionaler Datensatz erhalten wird. Damit kann jeder Komponente ein Spektrum zugeordnet werden, was die Unterscheidung nahe liegender Substanzen und die Identifizierung unbekannter Substanzen unterstützt. Auf diese Weise wurden etwa Naturfarbstoffe in historischen Zeichnungen [23] und die Alterung von Farbstoffen untersucht [25]. Zuletzt wird immer häufiger ein MS für den Nachweis der mittels HPLC aufgetrennten Komponenten eingesetzt [5, 22, 26, 27].

Vorteile der HPLC gegenüber der DC sind die niedrigere Nachweisgrenze und die deutlich größere Trennleistung, die durch Verwendung von Lösungsmittel-Gradienten weiter erhöht werden kann. Zudem muss das Referenzmaterial nicht ständig mitgemessen werden, weil die Speicherung der Analysenergebnisse in einer Datenbank möglich ist [10]. Da zwischen der Menge einer Farbstoffkomponente und ihrer Peakhöhe bzw. Peakfläche auf dem erhaltenen Chromatogramm Proportionalität besteht, ist die HPLC nicht nur eine qualitative Methode, sondern die relativen Farbstoffanteile einer Farbstoffmischung lassen sich rechnerisch ermitteln [11].

Die Verwendung der DC zur Identifizierung von Naturfarbstoffen wurde von Masschelein-Kleiner [30] und Roelofs [31] eingeführt. Seitdem wird diese Analysenmethode häufig bei der Untersuchung von Kunstobjekten angewandt und, obwohl die HPLC sie größtenteils ersetzt hat, ist sie immer noch eine billige, schnelle und verlässliche Methode, mit der auch Substanzen gefunden werden können, die

vollständig mit dem Fließmittel wandern oder vollständig zurückgehalten werden [10]. Mit ihr wurden etwa von Cooksey [32] indigoide Farbstoffe im Schneckenpurpur analysiert.

Bei der DC werden in einer Trennkammer die zu analysierenden Substanzen mit Hilfe eines als mobile Phase geeigneten Fließmittels aufgetrennt, als stationäre Phasen dienen Adsorbentien wie Kieselgel, Aluminiumoxid, Cellulose und Polyamid. Für zahlreiche Naturfarbstoffe sind geeignete Kombinationen von mobiler und stationärer Phase bekannt, einige davon sind in Schweppe [11] angeführt.

Die Probe muss wie bei der HPLC in einem Lösungsmittel gelöst sein, mit dem sie auf die stationäre Phase aufgetragen wird. Die Probenbestandteile werden mit Hilfe von Standards identifiziert, die gleichzeitig mit der Probe in einer Trennkammer aufgetrennt werden, die 0,5 bis 1 cm hoch mit Fließmittel gefüllt ist, in das die stationäre Phase gestellt wird. Durch Kapillarkräfte wandert das Fließmittel zum oberen Ende der Kammer, die Probenteile wandern verschieden schnell mit.

Nach erfolgreicher Entwicklung der Platten liegen die Komponenten als runde Flecken, sogenannte Spots, vor. Farblose Komponenten müssen jedoch mit Hilfe von UV-Strahlung oder mittels Färbereagentien sichtbar gemacht werden. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt visuell durch Ausmessen der Rf-Werte (Verhältnis der Wegstrecke der Komponente zu der des Fließmittels) und anschließendem Vergleich der Probe mit den verwendeten Standards.

1.2.3. Weitere Analysemethoden

Spektroskopische Untersuchungen werden bei der Analyse von Färbungen häufig verwendet. Da die Identifizierung eines organischen Farbstoffes durch Verunreinigungen behindert wird, müssen diese vor der Analyse abgetrennt werden. Daher werden spektroskopische Methoden zumeist in Verbindung mit chromatographischen Techniken angewandt, die zudem mit Retentionszeit und Peakfläche weitere Informationen über die Probenbeschaffenheit liefern.

Bei der Analyse von Naturfarbstoffen wird immer häufiger – ebenfalls in Verbindung mit GC oder HPLC – die Massenspektrometrie verwendet, bei der die Farbstoffidentifizierung ebenfalls durch Verunreinigungen erschwert wird.

Für zahlreiche Naturfarbstoffe wurden als schnelle Nachweismethoden mikrochemische Analyseverfahren entwickelt, die in Schweppe [11] aufgelistet sind. Da alle diese Methoden nur ganz bestimmte Farbstoffe erfassen, sind sie für die Routineanalytik unbekannter Proben nicht geeignet. Es ist aber möglich, mit mikrochemischen Verfahren das vermutete Vorliegen eines Farbstoffs mit wenig Aufwand zu überprüfen. Eine besonders bekannte Methode ist der mikrochemische Nachweis von Indigo [33], mit dem zwar der Farbstoff, allerdings nicht seine natürliche Herkunft nachgewiesen werden kann.

2. Problemstellung

Für die Untersuchung von historischen Fundstücken steht oft nur wenig Probenmaterial zur Verfügung, aus dem jene Informationen gewonnen werden müssen, die Fachleute wie Historiker oder Restauratoren für die Bearbeitung sämtlicher Problemstellungen im Zusammenhang mit diesen Fundstücken benötigen. Aus diesem Grund kommen nur Analysenmethoden in Frage, bei denen bereits mit geringen Mengen die erforderlichen Untersuchungen durchgeführt werden können.

Derzeit wird für die Analyse von Farbstoffen auf historischen Textilien häufig die HPLC eingesetzt, die tatsächlich mit wenig Probenmaterial die gewünschten Ergebnisse liefert. Allerdings muss in dieser Methode die Probe vor der Analyse extrahiert werden, weil die Farbstoffe von der festen Probe in eine gelöste Form überführt werden müssen, was überwiegend mit einem Gemisch aus Salzsäure, Wasser und Methanol geschieht [10]. Neben dem Mehraufwand kann dies eine Veränderung der enthaltenen Farbstoffe und dadurch eine Abweichung der ermittelten von der ursprünglichen Probenzusammensetzung bewirken.

Ein noch geringerer Probenbedarf und noch dazu ohne Vorbehandlung kann mit der Py-GC erreicht werden, die unter anderem bereits für Untersuchungen an verschiedenen archäologischen Proben wie Rindenpechen verwendet worden ist. Nach der erfolgreichen Anwendung in diversen Bereichen [34, 35] sollte nunmehr die Tauglichkeit dieser Methode für Naturfarbstoffe enthaltende Materialien geprüft werden. Aus dem Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften gab es weitere Arbeiten zu diesem Themenbereich [9, 14], wobei bisher der FID als Detektor zum Einsatz kam.

Da es für den Nachweis von organischen Naturstoffen auf Trägermaterialien wegen der meist nur in geringer Menge vorkommenden Farbstoffe erforderlich sein würde, Teile des Detektorsignals der Probenmatrix auszublenden, wurde in dieser Arbeit von der FID auf die MS gewechselt, die je nach Bedarf in den Modi Total Ion Current (TIC) oder Selected Ion Monitoring (SIM) betrieben wurde. Außerdem wurde der Py-GC/MS die thermische Desorption (TD) vorangestellt, wodurch die flüchtigen Probenbestandteile mit der TD und die nicht flüchtigen Komponenten mit der

Pyrolyse getrennt erfasst werden konnten, was als Double-Shot-Pyrolyse-Gaschromatographie (DS-Py-GC) bezeichnet wird.

Als Proben dienten mehrere bedeutende Naturfarbstoffe aus dem Mittelmeerraum, die Hauptkomponenten dieser Farbstoffe sowie verschiedene gefärbte und ungefärbte Trägermaterialien. Nach Vorversuchen zur Optimierung der Analysenparameter wurden in einem ersten Schritt die Farbstoffe und deren Komponenten mittels DS-Py-GC/MS untersucht. So war es möglich, für die ausgewählten Farbstoffe, die wichtigsten Massen zur Unterscheidung voneinander herauszufinden. Mit diesen Kenntnissen in Verbindung mit SIM konnten dann auch Farbstoffe auf verschiedenen Trägermaterialien mittels Py-GC/MS nachgewiesen werden.

3. Material und Methodik

3.1. Proben

3.1.1. Farbstoffe

3.1.1.1. Historische Farbstoffe aus der Wiesner-Rohstoffsammlung

5 Farbstoffproben dieser Arbeit stammen aus der Wiesner-Sammlung, einer aus zwei Teilen bestehenden Rohstoffsammlung, die sich an der Technischen Universität Wien (TUW) befindet. Der ältere Teil aus dem Jahr 1815 umfasst 1500 Rohstoffgefäße, der jüngere Teil aus der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts besteht aus 5000 etwas größeren Gefäßen mit organischem und anorganischem Material. Die Abbildungen 3.1 bis 3.3 zeigen Impressionen von der Wiesner-Sammlung, die oben erwähnten Proben sind in der Tabelle 3.1 beschrieben.

Tabelle 3.1: Farbstoffe aus der Wiesner-Rohstoffsammlung

Farbmaterial	Herkunft	Aussehen
Krapp (TUW)	*Rubia tinctorum*	rotbraunes Pulver
Cochenille (TUW)	*Dactylopius coccus*	graue/weinrote Körner
Indigo (TUW)	*Indigofera tinctoria*	dunkelblaues Pulver
Waid (TUW)	*Isatis tinctoria*	dunkelblaues Pulver
Rotholz (TUW)	*Caesalpinia echinata*	rotes Pulver

Abbildungen 3.1 und 3.2: Teil der älteren Wiesner-Rohstoffsammlung und 3 Farbstoffprobengläser daraus in Großaufnahme [B1]

Abbildung 3.3: Teil der jüngeren Wiesner-Rohstoffsammlung [B1]

3.1.1.2. Rezente Farbmaterialien der Firma Kremer Pigmente (KP)

5 weitere untersuchte Proben stammen von der Firma Kremer Pigmente (KP). Kenndaten dieser Farbstoffe sind der Tabelle 3.2 zu entnehmen, angegeben sind auch die Bestellnummern, unter denen diese Farbstoffe vertrieben werden. Die Abbildung 3.4 zeigt die zur Verfügung gestellten Proben.

Tabelle 3.2: Farbstoffe von der Firma Kremer Pigmente

Farbmaterial	Herkunft	Aussehen
Safran (KP 37110)	*Crocus sativus*	orangerote Fäden
Kurkuma (KP 37230)	*Curcuma longa*	dunkelgelbe Körner
Purpur (KP 36010)	*Murex trunculus*	violettes Pulver
Rotholz (KP 36150)	*Caesalpinia brasiliensis*	orange Stücke
Blauholz (KP 36100)	*Haematoxylum campechianum*	rotbraune Späne

Abbildung 3.4: Farbproben von der Firma Kremer Pigmente [B2]

3.1.1.3. Organische Farbstoffe von der Aristoteles-Universität Thessaloniki (AUTh)

10 Farbstoffproben wurden von der Aristoteles-Universität in Thessaloniki (AUTh) im Rahmen des Projekts MED-COLOUR-TECH zur Verfügung gestellt. Die Tabelle 3.3 beschreibt das Aussehen dieser Farbmaterialien, die in der Abbildung 3.5 eingesehen werden können.

Tabelle 3.3: Farbstoffe von der AUTh

Farbmaterial	Herkunft	Aussehen
Krapp (AUTh)	*Rubia tinctorum*	rote Stücke
Cochenille (AUTh)	*Dactylopius coccus*	graue Körner
Saflor (AUTh)	*Carthamus tinctorius*	orange Stücke
Safran (AUTh)	*Crocus sativus*	orange Fäden
Kurkuma (AUTh)	*Curcuma longa*	gelbes Pulver
Färberwau (AUTh)	*Reseda luteola*	gelbe Stücke
Gelbbeere (AUTh)	*Rhamnus petiolaris*	gelbe Stücke
Alkanna (AUTh)	*Alkanna tinctoria*	rote Stücke
Rotholz (AUTh)	*Caesalpinia brasiliensis*	dunkelgelbe Späne
Blauholz (AUTh)	*Haematoxylum campechianum*	rotbraune Stücke

Abbildung 3.5: Farbproben von der AUTh [B2]

3.1.2. Referenzkomponenten von organischen Naturfarbstoffen

Einzelkomponenten der organischen Naturfarbstoffe wurden entweder über den Fachhandel oder von der Universität von Jordanien in Amman (UJ), einem Projektpartner aus MED-COLOUR-TECH, bezogen. Purpurin wurde sowohl von der

Firma Sigma-Aldrich (SA) wie auch von der UJ erhalten. In der Tabelle 3.4 sind die im Fachhandel erworbenen Komponenten mit wichtigen Kenndaten angeführt.

Tabelle 3.4: Erworbene Referenzkomponenten

Komponente	Firma	Bestellnummer	Aussehen
Alizarin	Fluka	05560	orangebraunes Pulver
Purpurin	SA	229148	rotbraunes Pulver
Karminsäure	Fluka	11298	hellrotes Pulver
Carthamin	APIN	09225c	rotes Pulver
Crocetin	APIN	04974c	dunkelbraune Kristalle
Crocin	Fluka	17304	rote Kristalle
Curcumin	Fluka	28260	oranges Pulver
Luteolin	APIN	01668l	helles Pulver
Apigenin	Sigma	A3145	beiges Pulver
Rhamnetin	APIN	03468t	gelbgrünes Pulver
Quercetin	APIN	N28019q	gelbes Pulver
Ellagsäure	Fluka	45140	gelbgraues Pulver
Indigotin	Aldrich	229296	blaues Pulver
Hämatoxylin	Fluka	51260	hellbeiges Pulver
Hämatein	Sigma	H1625	dunkle Kristalle

Die Tabelle 3.5 enthält die von den jordanischen Projektpartnern synthetisierten Komponenten.

Tabelle 3.5: Referenzkomponenten von der UJ

Komponente	Aussehen
Purpurin	dunkelrote Kristalle
Rubiadin	gelbes Pulver
Xanthopurpurin	dunkelgelbes Pulver
Kermessäure	rotes Pulver
Flavokermessäure	rosa Pulver
Indirubin	braunviolettes Pulver
6,6´-Dibromindigotin	violettes Pulver
6-Bromindigotin	blaues Pulver
6-Bromindirubin	rotviolettes Pulver
6´-Bromindirubin	rotbraunes Pulver
6,6´-Dibromindirubin	rotviolettes Pulver
Brazilein	dunkelbraunes Pulver

3.1.3. Gefärbte Textilien und Manuskripte

3.1.3.1. Mit organischen Naturfarbstoffen gefärbte Schafwollproben (AUTh)

Ein wichtiger Bestandteil der Arbeit war der Nachweis von organischen Naturfarbstoffen auf Schafwolle. Dazu wurden von der AUTh hergestellte Proben verwendet, deren Farbe der Tabelle 3.6 zu entnehmen ist. Das Aussehen eines Teils der zur Verfügung gestellten Textilproben geht aus der Abbildung 3.6. hervor.

Tabelle 3.6: Gefärbte Schafwollproben von der AUTh

Färbemittel	**Farbe**
Krapp	rot
Cochenille	schwarz
Saflor	grüngelb
Safran	dunkelgelb
Kurkuma	zitronengelb
Färberwau	hellgrün
Gelbbeere	braun
Indigo	blau
Alkanna	braun
Rotholz	dunkelrot
Blauholz	blau

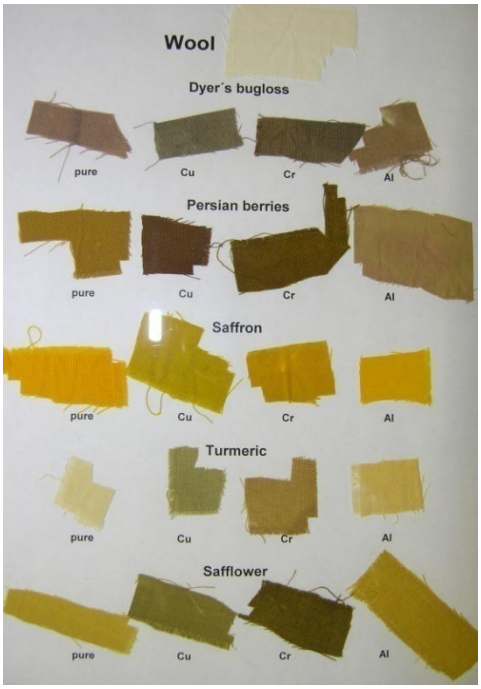


Abbildung 3.6: Textilproben von der AUTh [B1]

3.1.3.2. Mit Purpur gefärbte Textilien und Manuskripte (Bösken-Kanold)

Inge Bösken-Kanold (Chemin du Chateau, 84480 Lacoste, Frankreich) hat mit Purpur gefärbte Proben für weitere analytische Untersuchungen bereitgestellt, die genaue Beschreibung dieser Proben findet sich in der Tabelle 3.7.

Tabelle 3.7: Gefärbte Textilien und Manuskripte von Inge Bösken-Kanold

Probe	Beschreibung der Probe nach Inge Bösken-Kanold
Probe 1	synthetischer Purpur auf Wolle (BASF)
Probe 2	Wolle, 2x gefärbt Küpe mit Salzdrüsen + etwas Honig, 2002
Probe 3	Baumwolle in Purpur 1x getaucht 2002
Probe 4	Fermentationsküpe mit *Bolinus brandaris* auf Baumwolle, 2002 + *Murex trunculus*
Probe 5	Purpurfärbung in Fermentationsküpe (Probe) Wolle 2008
Probe 6	Purpurfäden
Probe 7	diverse Wollfäden mit Purpur gefärbt (Probefäden in der Küpe) Hydrosulfitküpe
Probe 8	Purpurfärbung (Fermentation) auf Seide 2006
Probe 9	Pigment auf Papier
Probe 10	6 Lagen 29. Mai 01 Purpursaft (nicht Pigment!)
Probe 11	Purpur in Bolus alba + Gummi Arabicum, 2005 Pergament (Kalb)
Probe 12	Purpur gefärbtes Pergament
Probe 13	Purpur auf Pergament

3.2. Double-Shot-Pyrolyse-Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie (Flammenionisationsdetektion) (DS-Py-GC/MS(FID)) und Evolved Gas Analysis (EGA) von organischen Naturfarbstoffen

3.2.1. Methodenbeschreibung

Bei der Double-Shot-Pyrolyse-Gaschromatographie (DS-Py-GC) werden die Proben in zwei Stufen erhitzt und die entweichenden gasförmigen Substanzen mittels Gaschromatographie aufgetrennt. Im ersten Schritt, der thermischen Desorption (TD), wird die Probe in der Pyrolysekammer auf eine Temperatur bis zu 300°C erhitzt, welche die Analyse flüchtiger Probenbestandteile in zumeist unveränderter Form ermöglicht, danach wird in der tatsächlichen Pyrolyse (Py) das übrig gebliebene schwer flüchtige Probenmaterial durch wesentlich höhere Temperaturen in verdampfbare Komponenten umgewandelt. Am Ende liegen ein Chromatogramm von der TD sowie ein Pyrogramm von der Py zur Auswertung vor.

Bei Verwendung der Evolved Gas Analysis (EGA) wird die Probe kontinuierlich von einer niedrigen Anfangstemperatur auf eine hohe Endtemperatur beheizt, die entweichenden Gase werden ohne Zwischenschaltung einer Trennsäule in den FID geleitet.

Die Probe wird bei beiden Methoden in einen kleinen hitzebeständigen Probenbehälter eingewogen und dieser entsprechend der linken Zeichnung in der Abbildung 3.7 durch einen Draht unter Verwendung eines Greifarmmechanismus mit dem Pyrolysatoraufsatz verbunden. Anschließend wird die so entstandene Einheit aus Aufsatz und Probenbehälter auf den Pyrolysator geschraubt.

Bei der EGA wird für die Verbindung zwischen Pyrolysator und Probenbehälter ein Draht von 3 cm Länge verwendet, die Probe wird unmittelbar vor Beginn der Messung durch Betätigung eines Druckknopfes, die ein Öffnen der Greifarme bewirkt, in die Pyrolysekammer entlassen, die ringförmig von einem Ofen umgeben ist. Bei der DS-Py wird ein Draht von 8 cm Länge zur Verbindung von Pyrolysatoraufsatz und Probenbehälter verwendet, diese Verbindung bleibt während

der TD erhalten, denn nach der TD muss das Probengefäß von der Pyrolysekammer in den unbeheizten Bereich hochgehoben werden, bevor die Kammer auf die Pyrolysetemperatur gebracht wird. Erst durch die Betätigung des Druckknopfes nach Erreichen der gewünschten Pyrolysetemperatur fällt der Behälter gemeinsam mit dem Draht in die beheizte Kammer, und sein Inhalt wird dort pyrolysiert. Nach der Beendigung des Pyrolyseprogramms wird der Behälter mit dem rechts in der Abbildung 3.7 gezeigten Bergestab aus dem Pyrolysator entfernt.

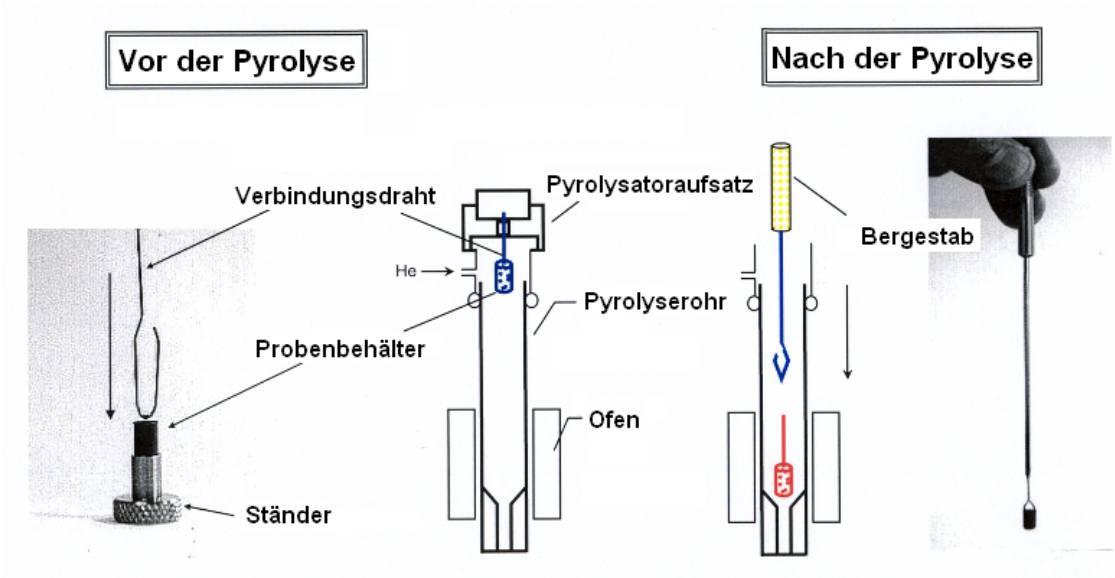


Abbildung 3.7: Aufgeben und Entfernen einer Probe bei der EGA [B3]

Im Pyrolysator ergibt sich während einer DS-Py ein Temperaturprofil, wie es in der Abbildung 3.8. dargestellt ist. Nach der TD und nach der Py wird der Pyrolysator automatisch abgekühlt. Während einer EGA durchläuft der Pyrolysator ein Temperaturprofil wie bei der TD. Eine Auswahl der Parameter Temperatur und Zeit, die von diesem Beispiel aus der Bedienungsanleitung des Geräts [36] abweicht, bewirkt lediglich eine Verzerrung, aber keine grundsätzliche Änderung dieses Musters.

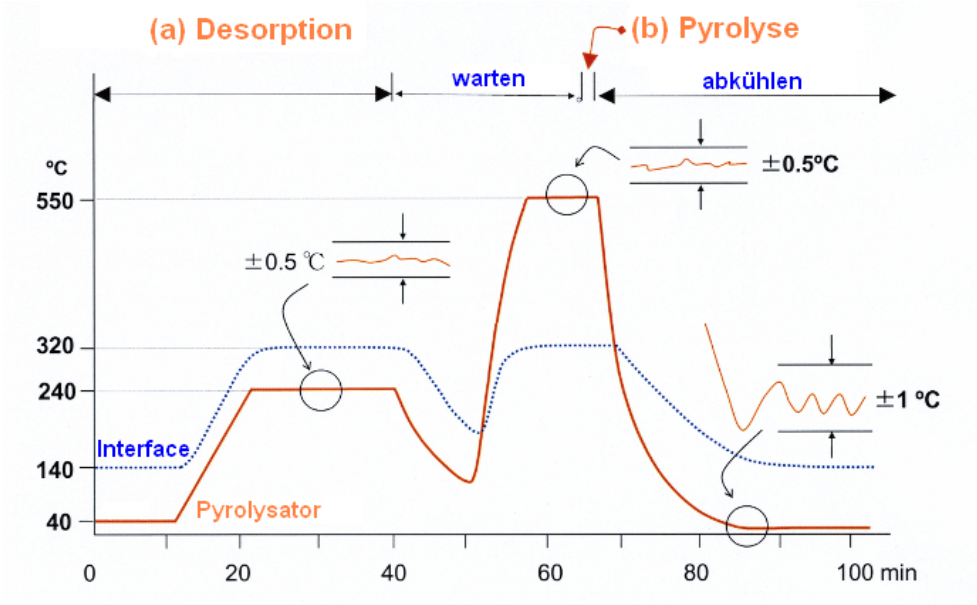


Abbildung 3.8: Temperaturverlauf im Pyrolysator während einer DS-Py [B3]

3.2.2. Durchführung

Vor der Beschickung des Probenbehälters wurden mit Hilfe eines Bunsenbrenners organische Rückstände von allen Hilfswerkzeugen, vom Probengefäß und vom Verbindungsdraht zwischen Probengefäß und Probenhalter entfernt. Je nach seiner Beschaffenheit wurde das Probenmaterial mit einer Spatel und einer Präpariernadel oder mit einer Pinzette in das abgekühlte Probengefäß überführt, die Probenmenge wurde auf einer Analysenwaage bestimmt.

Ein Dreiwegventil in der Trägergasversorgung machte es möglich, den Trägergasstrom während des Ab- und Aufschraubens des Pyrolysatoraufsatzes über den Verdampfungsinjektor zu leiten, sodass das Verblasen von Probenmaterial und das Einbringen von Sauerstoff aus der Umgebungsluft minimiert wurden, was die Lebensdauer der Kapillarsäule wesentlich verlängerte. Ebenso wurde die Dichtheit der Verschraubung des Pyrolysatoraufsatzes mit der Pyrolysatorbasis vor jeder Messung mittels eines He-Leckprüfers kontrolliert.

Zur Detektion der aufgetrennten Komponenten wurde für die DS-Py-GC entweder ein MS oder ein FID, für die EGA ein FID verwendet. Die von den Detektoren gemessenen Werte wurden über die Computersoftware Xcalibur aufgezeichnet. Damit in den nächtlichen Messpausen keine Verunreinigungen am Säuleneingang

auskondensieren konnten, wurde der GC-Ofen in dieser Zeit wiederholt bis zur Maximaltemperatur beheizt.

3.2.3. Geräte und Einstellungen

Die Parameter der eingesetzten Techniken werden in der Reihenfolge EGA, Py-GC/FID und Py-GC/MS beschrieben, in der diese Analysemethoden verwendet worden sind.

Die Analysen mit EGA und Py-GC/FID wurden mit einem Pyrolysator FrontierLab 2010D, einem Gaschromatographen Trace GC Ultra von der Firma Thermo und einem FID durchgeführt. Die Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigen die Außenansicht und das Schema des Pyrolysators.

Abbildung 3.9: Pyrolysator FrontierLab 2010D (mit Schutzverkleidung) [B1]

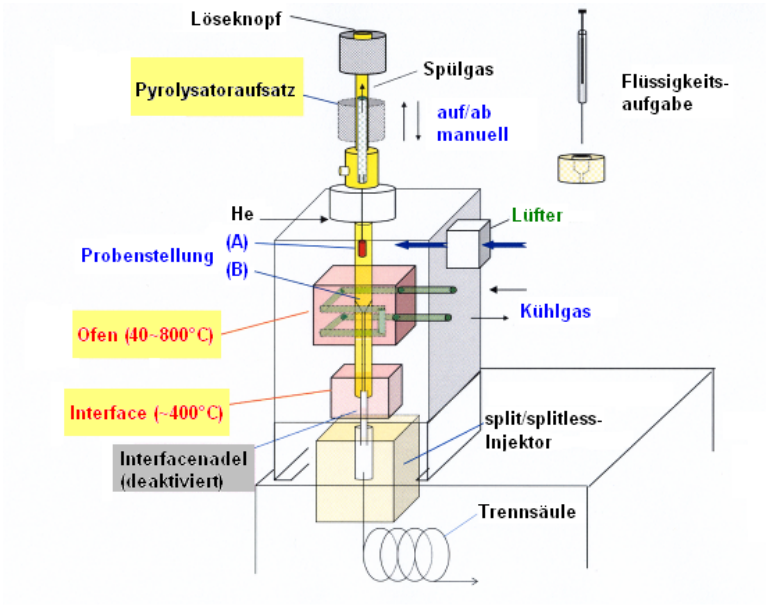


Abbildung 3.10: Schema des Pyrolysators FrontierLab 2010D [B3]

Die EGA wurde mit den Parametern in der Tabelle 3.8 betrieben.

Tabelle 3.8: Einstellungen der EGA

Parameter	Eigenschaft
Trägergas	Helium (Vordruck: 130 kPa)
Pyrolysatortemperatur	Anfangstemperatur: 50°C (1 min) Aufheizen: 20°C/min auf 800°C Endtemperatur: 800°C (1,5 min)
Interfacetemperatur	350°C
Injektortemperatur	350°C
Säule	Ultra ALLOY-DTM (2,5 m x 0,15 mm, deaktiviert)
GC-Ofenprogramm	40 min 300°C
Detektortemperatur	350°C
Probenmenge	2-4 mg

Die Py-GC/FID wurde mit den Parametern in der Tabelle 3.9 durchgeführt.

Tabelle 3.9: Einstellungen der Py-GC/FID

Parameter	Eigenschaft
Trägergas	Helium (Vordruck: 120 kPa)
Pyrolysatortemperatur	(siehe Tabellen 3.10 und 3.11)
Interfacetemperatur	330°C
Injektortemperatur	320°C
Säule	Restek Rtx-5 (30 m x 0,25 mm, Filmdicke: 25 µm)
GC-Ofenprogramm	(siehe Tabellen 3.12 und 3.13)
Detektortemperatur	320°C
Probenmenge	0,6-1,8 mg

Während der Verwendung der Py-GC/FID wurde der Pyrolysator mit 5 verschiedenen Programmen in der TD und 4 verschiedenen Einstellungen in der Py betrieben, die in den Tabellen 3.10 und 3.11 zusammengefasst sind.

Tabelle 3.10: Einstellungen des Pyrolysators für die TD

Programmname	Temperatur
TD1	Anfangstemperatur: 50°C (2 min) Aufheizen: 25°C / min auf 300°C Endtemperatur 300°C (3 min)
TD2	Anfangstemperatur: 50°C (1 min) Aufheizen: 10°C / min auf 300°C Endtemperatur 300°C (24 min)
TD3	Anfangstemperatur: 200°C (1 min) Aufheizen: 5°C / min auf 300°C Endtemperatur 300°C (29 min)
TD4	Anfangstemperatur: 250°C (1 min) Aufheizen: 2°C / min auf 300°C Endtemperatur 300°C (24 min)
TD5	300°C (50 min)

Tabelle 3.11: Einstellungen des Pyrolysators für die Py

Programmname	Temperatur
Py1	400°C (2 min)
Py2	500°C (2 min)
Py3	600°C (2 min)
Py4	750°C (2 min)

Der GC-Ofen wurde bei Verwendung der Py-GC/FID sowohl für die TD wie auch für die Py auf 2 verschiedene Arten betrieben, die den Tabellen 3.12 und 3.13 zu entnehmen sind.

Tabelle 3.12: Einstellungen des GC-Ofens für die TD

Programmname	Temperatur
GC1	Anfangstemperatur 35°C (15 min) Aufheizen: 25°C / min auf 200°C Aufheizen: 10°C / min auf 300°C Endtemperatur: 300°C (18,4 min)
GC2	Anfangstemperatur 100°C (2 min) Aufheizen: 25°C / min auf 200°C Aufheizen: 10°C / min auf 300°C Endtemperatur: 300°C (34 min)

Tabelle 3.13: Einstellungen des GC-Ofens für die Py

Programmname	Temperatur
GC3	Anfangstemperatur 50°C (2 min) Aufheizen: 5°C / min auf 300°C Endtemperatur: 300°C (18 min)
GC4	Anfangstemperatur 100°C (2 min) Aufheizen: 25°C / min auf 200°C Aufheizen: 10°C / min auf 300°C Endtemperatur: 300°C (24 min)

Die DS-Py-GC/MS wurde mit den oben genannten Pyrolysator und Gaschromatographen betrieben, zur Detektion wurde ein Quadrupolmassenspektrometer Thermo DSQ II verwendet. Diese Geräte sind in der

Abbildung 3.11 zu sehen. Die Messparameter der DS-Py-GC/MS sind in der Tabelle 3.14 zusammengefasst.

Tabelle 3.14: Einstellungen der DS-Py-GC/MS

Parameter	**Eigenschaft**
Trägergas	Helium (0,9 mL / min)
Pyrolysatortemperatur (TD)	Anfangstemperatur: 50°C (2 min) Aufheizen: 25°C / min auf300°C Endtemperatur 300°C (3 min)
Pyrolysatortemperatur (Py)	750°C (2 min)
Interfacetemperatur	330°C
Injektortemperatur	320°C
Säule	Thermo TR-5ms (15 m x 0,25 mm, Filmdicke: 25 µm)
GC-Ofenprogramm (TD)	Anfangstemperatur: 35°C (15 min) Aufheizen: 25°C / min auf 200°C Aufheizen: 10°C / min auf 300°C Endtemperatur 300°C (18,4 min)
GC-Ofenprogramm (Py)	Anfangstemperatur 50°C (2 min) Aufheizen: 5°C / min auf 300°C Endtemperatur: 300°C (18 min)
Detektorparameter	Ionenquellentemperatur: 250°C Scandauer: 0,37 s Massen (TIC): 50-500 m/z Massen (SIM): siehe Tabelle 3.15 EI: 70 eV
Probenmenge	Farbstoffe, -komponenten: 0,4 mg Textilien, Manuskripte: 3 mg

Zu Beginn wurden die Aufnahmen im TIC-Modus (Total Ion Current) im Massenbereich 50-500 m/z durchgeführt, für den Nachweis verschiedener Farbstoffe auf Trägermaterial wurden die Programme im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) verwendet, die in der Tabelle 3.15 aufgelistet sind.

Abbildung 3.11: Für die DS-Py-GC/MS verwendete Massenspektrometer (links) und Gaschromatograph (rechts) mit aufgesetztem Pyrolysator [B2]

Tabelle 3.15: Nachweis der Farbmaterialien im SIM-Modus

Charakteristische Massen für Krapp			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-21,5	77, 103, 107, 135, 149, 150, 164	1,5-70	55, 57, 83, 97, 111
21,5-25	55, 69, 83, 97, 111		
25-30	59, 71, 85, 96, 366, 394		
30-50	137, 150, 177, 194, 418, 446		
Charakteristische Massen für Cochenille			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-21,5	55, 57, 69, 83, 100	1,5-40	55, 57, 83, 97, 111
21,5-23	60, 73, 129, 185, 228	40-50	55, 57, 83, 195, 295
23-25	55, 67, 81, 95, 109	50-70	57, 71, 223, 295, 377
25-50	57, 71, 85, 99, 113		
Charakteristische Massen für Saflor			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-25	60, 73, 79, 91, 109, 120, 256	1,5-20	77, 91, 107, 120, 122
25-50	57, 71, 85, 99, 113	20-70	60, 73, 129, 213, 256

Tabelle 3.15 (Fortsetzung): Nachweis der Farbmaterialien im SIM-Modus

Charakteristische Massen für Safran			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-23,5	60, 73, 129	1,5-25	55, 56, 57, 69, 111
23,5-26	55, 67, 79, 81, 82, 95	25-35	60, 73, 129, 213, 256
26-50	55, 57, 69, 71, 83, 85, 97	35-70	55, 57, 69, 83, 97, 111
Charakteristische Massen für Kurkuma			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-20	77, 107, 135, 150	1,5-70	119, 132, 202
20-50	83, 105, 119, 120, 132		
Charakteristische Massen für Färberwau			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-20,5	107, 135, 139, 150, 154	1,5-20	91, 119, 120, 128
20,5-25	60, 73, 79, 107, 129, 137, 256	20-40	60, 73, 129, 213, 256
25-50	57, 71, 85, 272	40-70	381, 396, 397
Charakteristische Massen für Gelbbeere			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-21	96, 111, 139, 154	1,5-10	53, 55, 109, 110, 112
21-25	161, 184, 187, 190, 192, 202	10-70	270, 271, 284, 285, 294, 295, 308, 309
25-50	254, 255, 270, 271, 284, 285		
Charakteristische Massen für Indigo			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-20	89, 90, 117	1,5-8	65, 66, 93
20-25	76, 77, 104, 105, 133	8-15	89, 90, 117
25-50	104, 205, 232, 234, 262	15-30	76, 77, 104, 105, 133
		30-70	104, 205, 232, 234, 262

Tabelle 3.15 (Fortsetzung): Nachweis der Farbmaterialien im SIM-Modus

Charakteristische Massen für Purpur			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-20,5	89, 90, 198, 200	1,5-10	77, 156, 158
20,5-22,5	115, 221, 223	10-20	102, 181, 183
22,5-30	222, 237, 250, 265	20-70	376, 390, 392, 406
30-50	104, 205, 340, 342		
Charakteristische Massen für Alkanna			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-50	55, 69, 83, 97, 111	1,5-22	57, 60, 73
		22-50	55, 57, 83, 97, 111
		50-70	57, 313, 341, 369, 377
Charakteristische Massen für Rotholz			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-21	135, 150, 164, 165, 180	1,5-13	64, 110
21-22,5	77, 137, 178, 180, 194	13-18	78, 110, 124
22,5-25	77, 137, 165, 208	18-70	57, 60, 73
25-50	272		
Charakteristische Massen für Blauholz			
TD		Py	
Bereich [min]	Massen [m/z]	Bereich [min]	Massen [m/z]
5-25	77, 137, 165, 178, 180, 194, 208	1,5-17	78, 123, 124, 138
25-50	272, 273, 302, 303	17-70	57, 60, 73, 89, 136, 137

Für die Aufzeichnung des Detektorsignals wurde bei Verwendung eines FID die Chromatographiesoftware Borwin, bei Verwendung eines MS die Analysesoftware Xcalibur verwendet.

4. Ergebnisse

4.1. Ermittlung der optimalen Betriebsparameter der DS-Py für organische Naturfarbstoffe

4.1.1. EGA 20 ausgewählter organischer Farbmaterialien

Da bei der EGA die desorbierten Substanzen nicht in einer Trennsäule zurückgehalten werden, kann man aus der Detektionszeit die Desorptionstemperatur ermitteln, die der Pyrolysatortemperatur zu dieser Zeit entspricht. In der Tabelle 4.1 sind in 50°C-Schritten die Zeiten abzulesen, die den Temperaturen im untersuchten Bereich von 50 bis 800°C entsprechen.

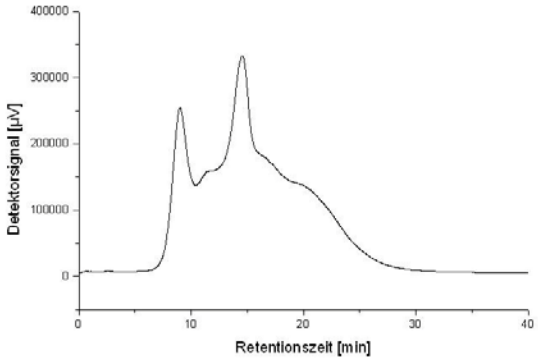
Tabelle 4.1: Tabelle zur wechselseitigen Umrechnung von Desorptionstemperaturen und Detektionszeiten

T [°C]	t [min]	T [°C]	t [min]	T [°C]	t [min]
50	0,0-1,0	350	16,0	650	31,0
100	3,5	400	18,5	700	33,5
150	6,0	450	21,0	750	36,0
200	8,5	500	23,5	800	38,5-40,0
250	11,0	550	26,0		
300	13,5	600	28,5		

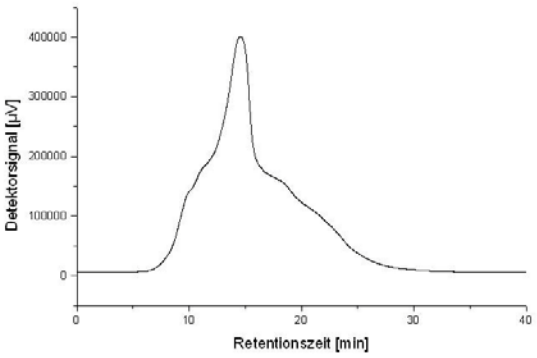
Allgemein ist festzustellen, dass Farbstoffe und Komponenten gegen Ende der EGA geringe Signalstärken aufweisen, weil bei hohen Temperaturen nur mehr wenige Gase entweichen. Damit kann für die Untersuchungen mit DS-Py-GC eine Pyrolysetemperatur von unter 800°C gewählt werden. Da die Detektion mit einem FID keine Identifizierung dieser Substanzen ermöglichte und zudem keine scharfe Auftrennung der einzelnen Substanzen in einer Trennsäule erfolgte, werden die EGA-Aufnahmen im Folgenden nur kurz kommentiert.

4.1.1.1. Krapp

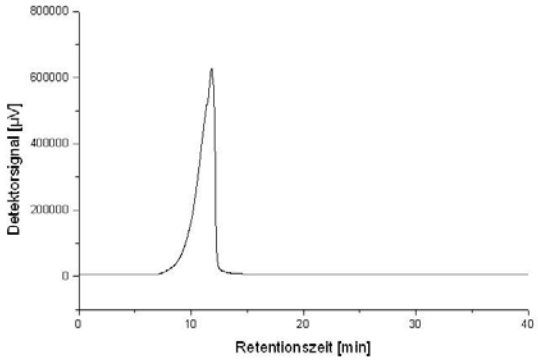
Krapp (TUW):



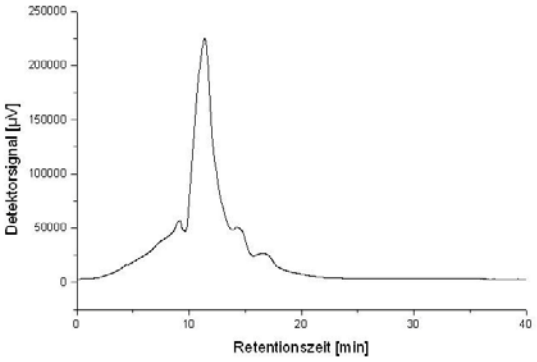
Krapp (AUTh):



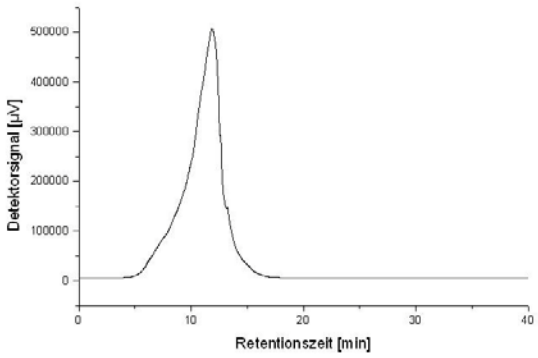
Alizarin:



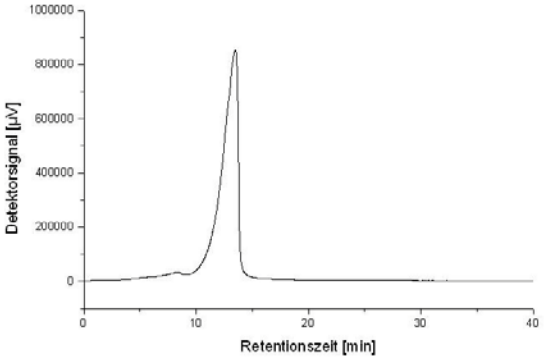
Purpurin (UJ):



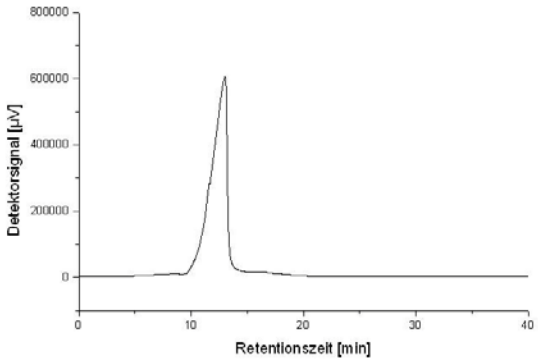
Purpurin (SA):



Rubiadin:



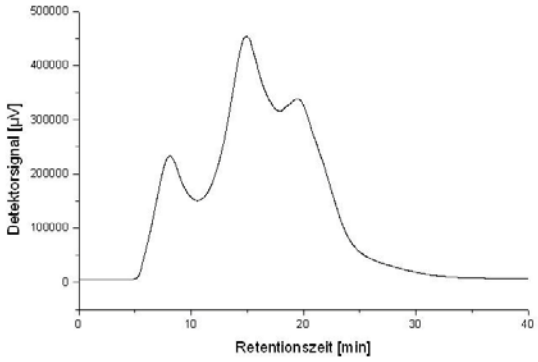
Xanthopurpurin:



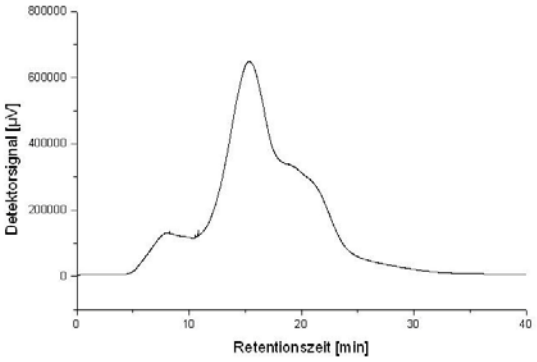
Die Krappkurve der Wiesner-Sammlung unterscheidet sich von der AUTh-Krappkurve nur durch eine zusätzliche Erhöhung. Ein großer Teil der EGA-Aufnahmen der Farbstoffe erstreckt sich über einen Temperaturbereich, der von den Komponenten nicht abgedeckt wird, weil deren Desorption bereits bei niederen Temperaturen abgeschlossen ist. Während bei den übrigen Komponenten ein ähnlicher Verlauf bei fast denselben Temperaturen zu sehen ist, zeichnet sich Purpurin innerhalb der Komponenten durch seinen weiteren Desorptionsbereich aus, beim Purpurin von der UJ gibt es im Gegensatz zu dem von SA kleine Nebenpeaks.

4.1.1.2. Cochenille

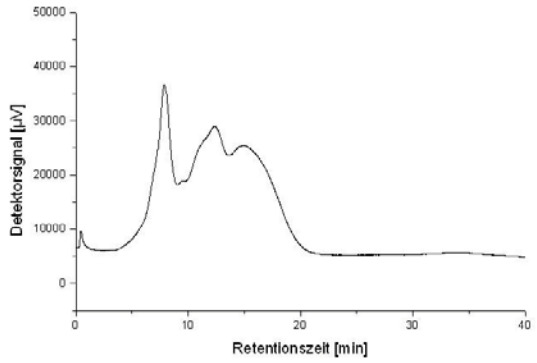
Cochenille (TUW):



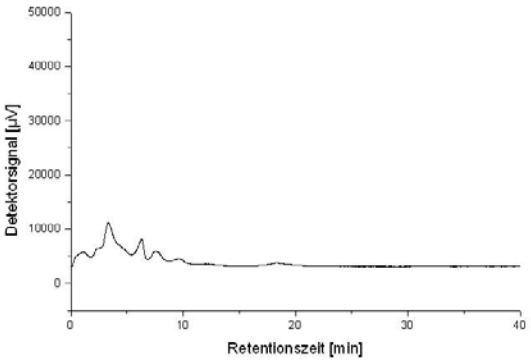
Cochenille (AUTh):



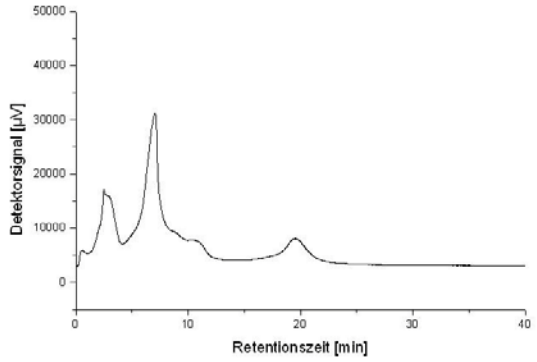
Karminsäure:



Kermessäure:



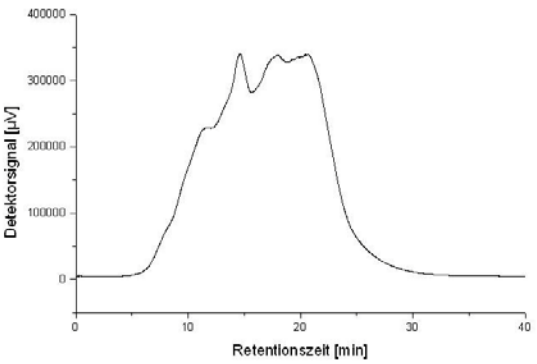
Flavokermessäure:



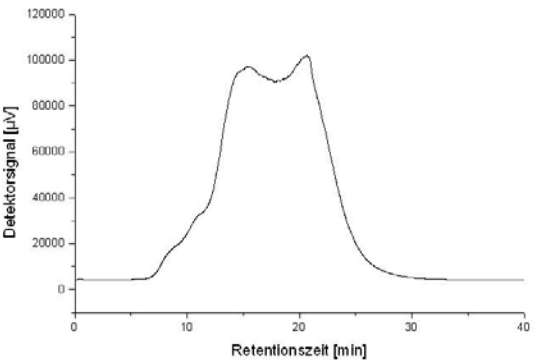
Beide Cochenilleproben weisen 3 Erhebungen auf, die bei jener aus der Wiesner-Sammlung stärker ausgeprägt sind. Die Komponenten bringen EGA-Kurven mit deutlich geringerer Intensität hervor, zudem ist einzig bei der Karminsäure durch den weiten Kurvenverlauf eine Ähnlichkeit mit den Farbstoffen zu erkennen.

4.1.1.3. Saflor

Saflor (AUTh):



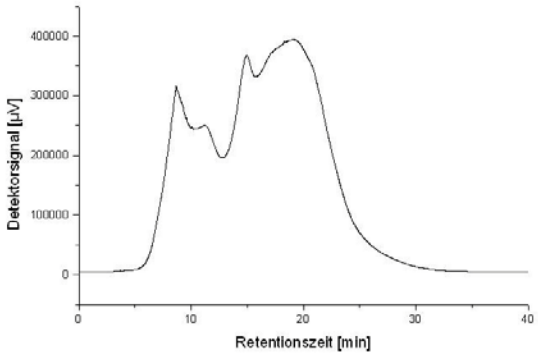
Carthamin:



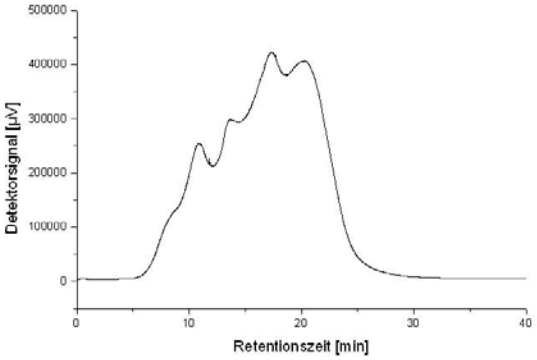
Saflor und Carthamin unterscheiden sich in Feinheiten, aber der grundsätzliche Signalverlauf stimmt überein.

4.1.1.4. Safran

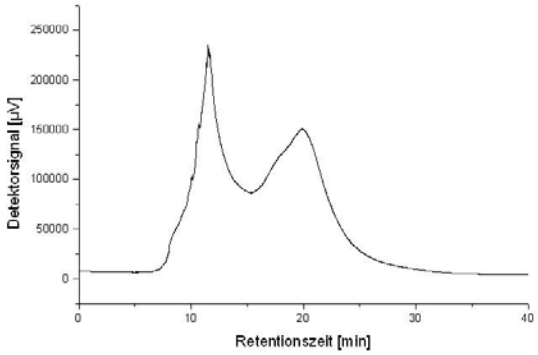
Safran (KP):



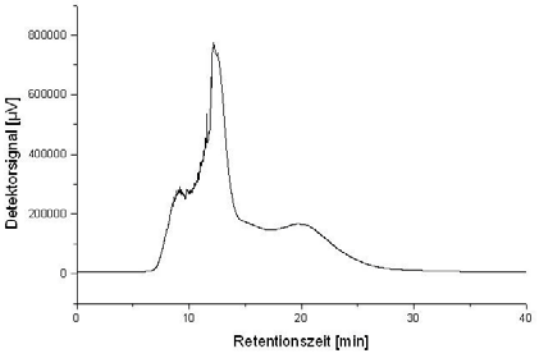
Safran (AUTh):



Crocetin:



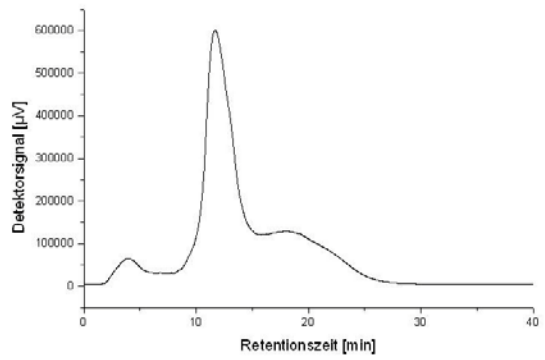
Crocin:



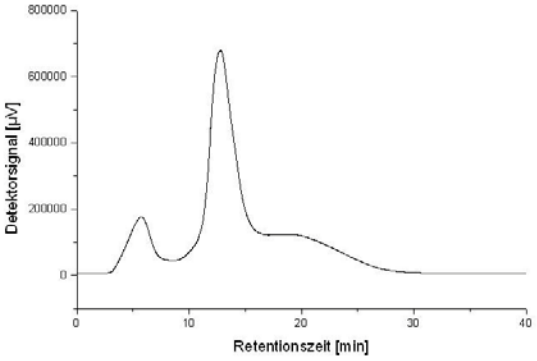
Die Safranproben sind ähnlich, die Variante von KP beinhaltet etwas mehr flüchtige Substanzen, die bereits in den ersten 10 min entweichen. Die Komponenten weisen andere Kurven auf, aber die Erhöhungen beschränken sich auf denselben Bereich wie bei den Farbstoffen.

4.1.1.5. Kurkuma

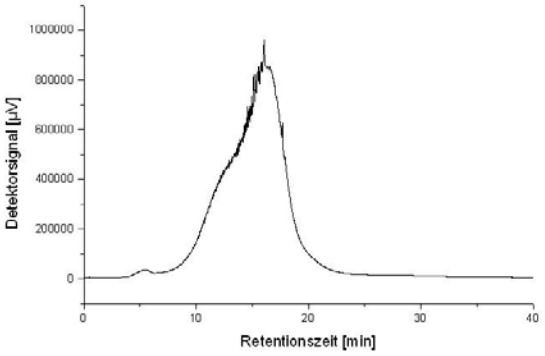
Kurkuma (KP):



Kurkuma (AUTh):



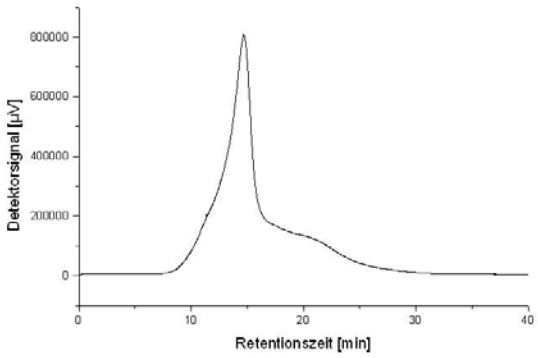
Curcumin:



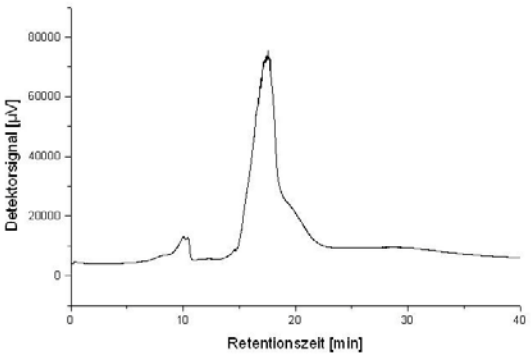
Die Kurkumaproben sind ähnlich, jedoch hat die von der AUTh eine größere erste Erhebung. Curcumin besitzt einen breiteren Hauptpeak als die Farbstoffe und nur einen verschwindend kleinen Nebenpeak.

4.1.1.6. Färberwau

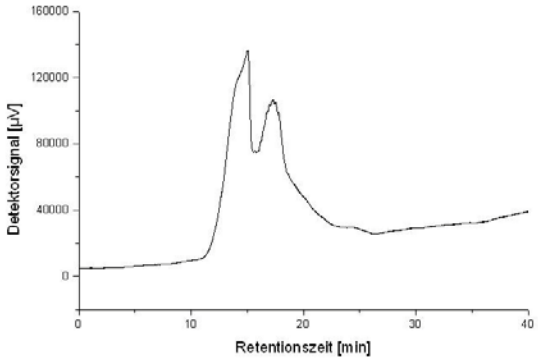
Färberwau (AUTh):



Luteolin:



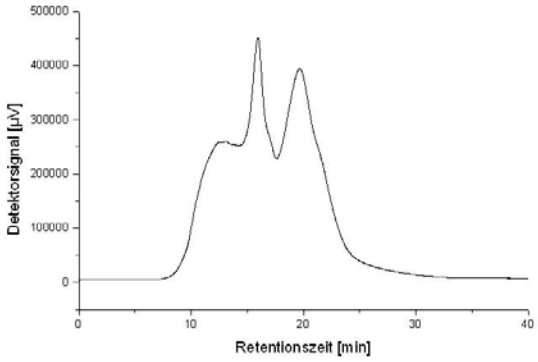
Apigenin:



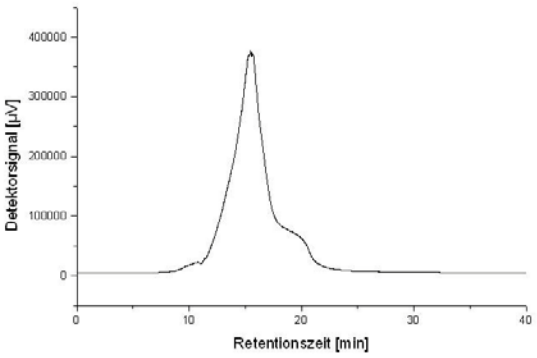
Die EGA-Kurve des Färberwaus ähnelt jenen diverser Hölzer, allerdings ist das Maximum etwas früher erreicht. Die Komponenten zeigen andere Kurvenverläufe bei geringerer Intensität.

4.1.1.7. Gelbbeere

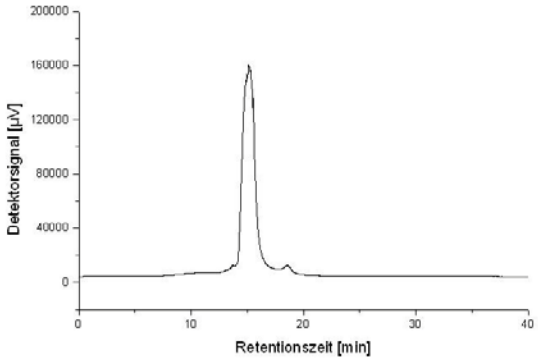
Gelbbeere (AUTh):



Rhamnetin:



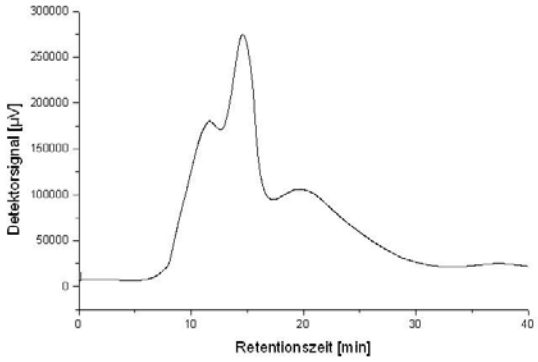
Quercetin:



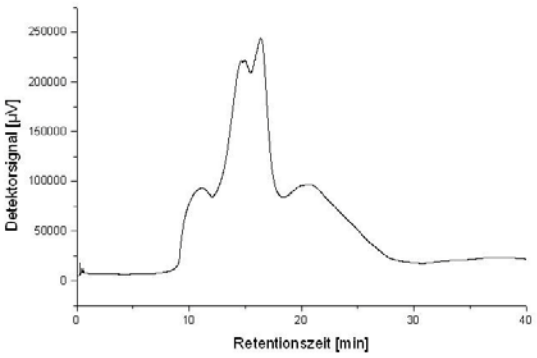
Die EGA der Gelbbeere erstreckt sich über einen größeren Bereich als die ihrer Komponenten, die höchste Spitze befindet sich in allen Proben an derselben Stelle. Die Komponenten unterscheiden sich voneinander durch die unterschiedlichen Peakformen.

4.1.1.8. Indigo und Waid

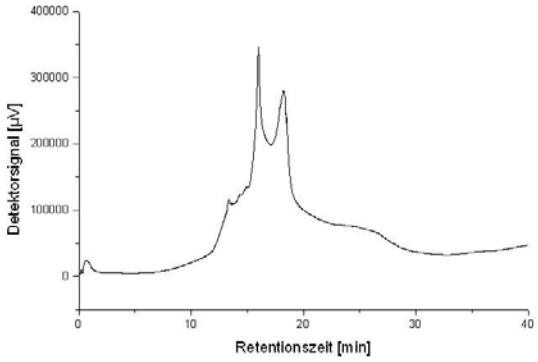
Indigo (TUW):



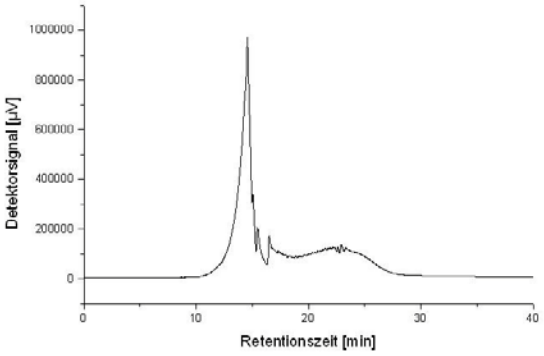
Waid (TUW):



Indigotin:



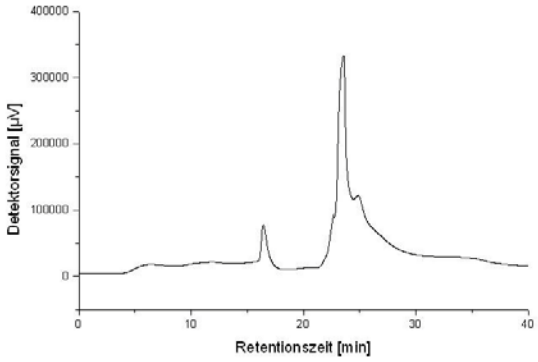
Indirubin:



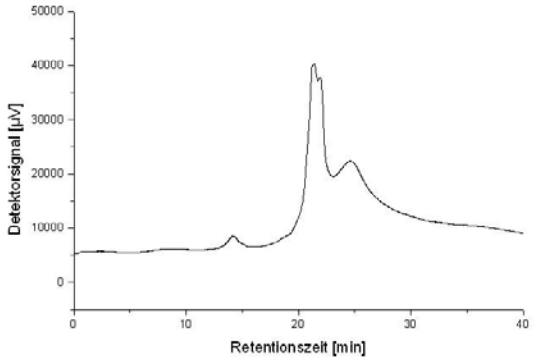
Die EGA-Kurven von Indigo und Waid sind ähnlich, allerdings weist Waid im Bereich mit besonders starkem Signal eine zusätzliche Erhöhung auf. Auch bei den Komponenten befindet sich der Schwerpunkt im selben Temperaturbereich, die Muster unterscheiden sich jedoch von dem der Farbstoffe.

4.1.1.9. Purpur

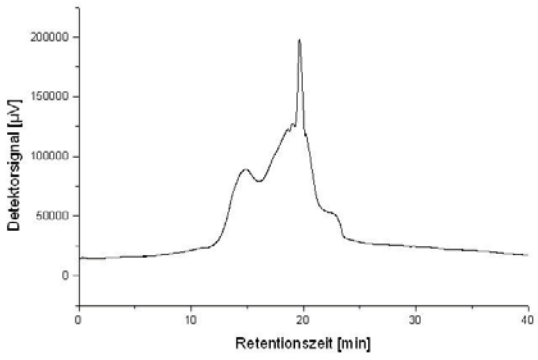
Purpur (KP):



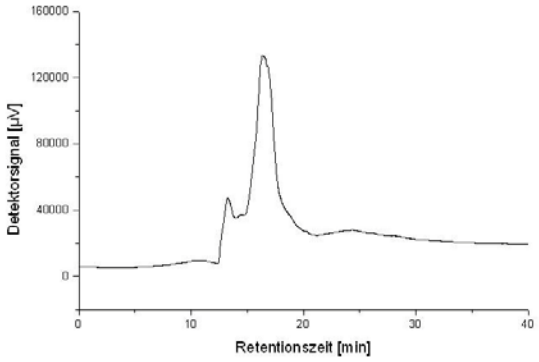
6,6´-Dibromindigotin:



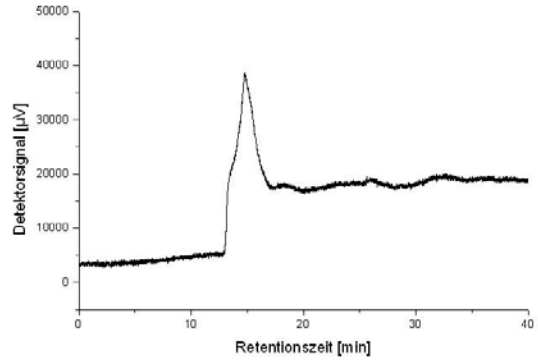
6-Bromindigotin:



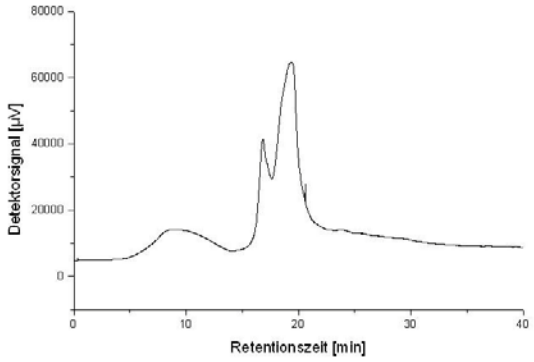
6-Bromindirubin:



6´-Bromindirubin:



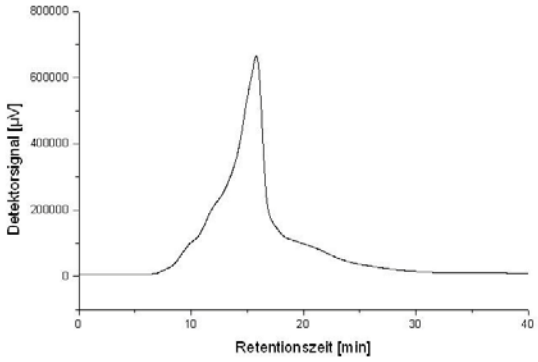
6,6´-Dibromindirubin:



Purpur und 6,6´-Dibromindigotin zeigen ähnliche Kurvenverläufe. Die weiteren Komponenten unterscheiden sich davon und voneinander, 6´-Bromindirubin wurde zudem nur mit sehr schwachem Signal erfasst.

4.1.1.10. Alkanna

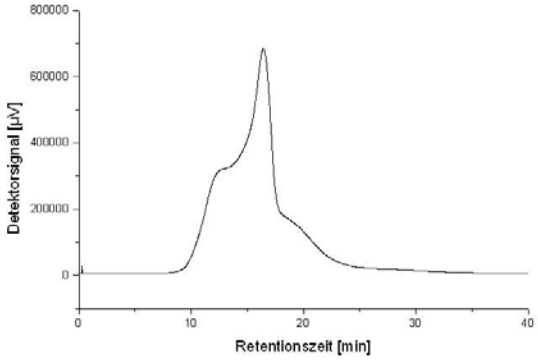
Alkanna (AUTh):



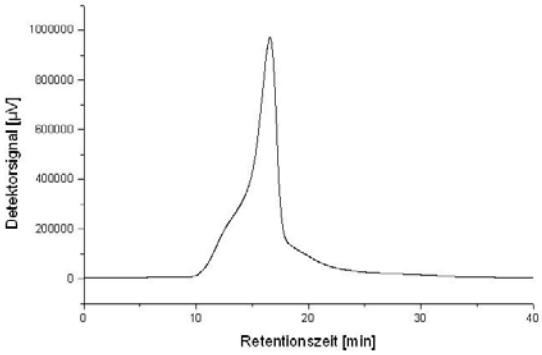
Alkanna bringt wie Färberwau eine ähnliche EGA-Kurve hervor wie die Rot- und Blauhölzer.

4.1.1.11. Rotholz und Blauholz

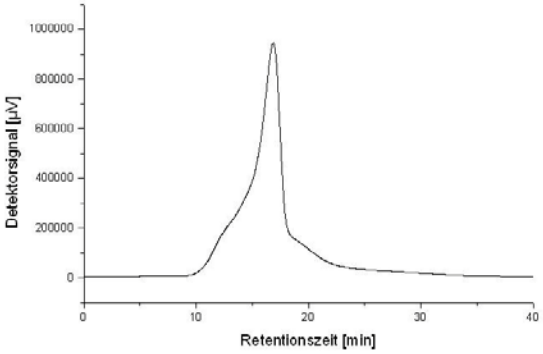
Rotholz (TUW):



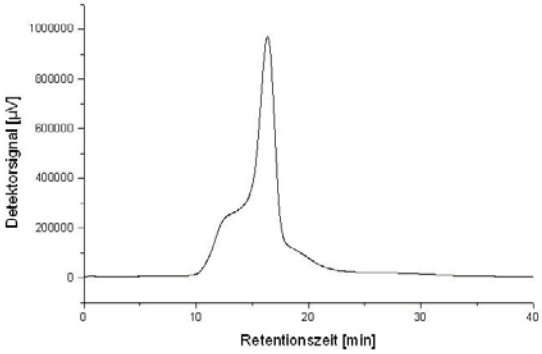
Rotholz (KP):



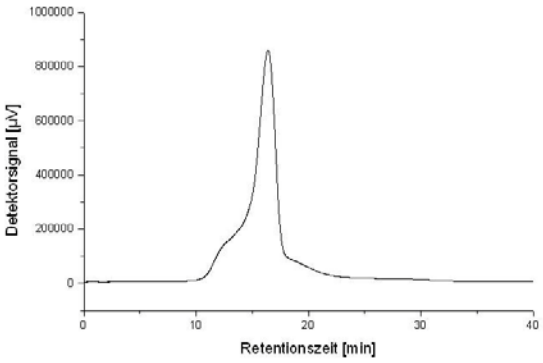
Rotholz (AUTh):



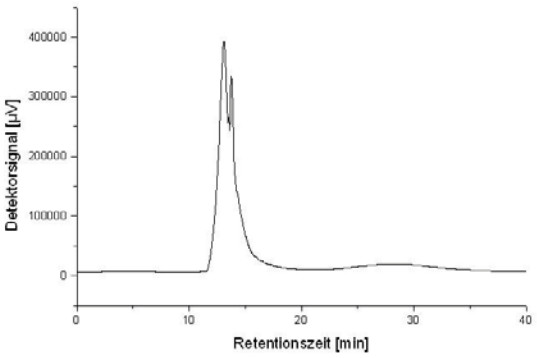
Blauholz (KP):



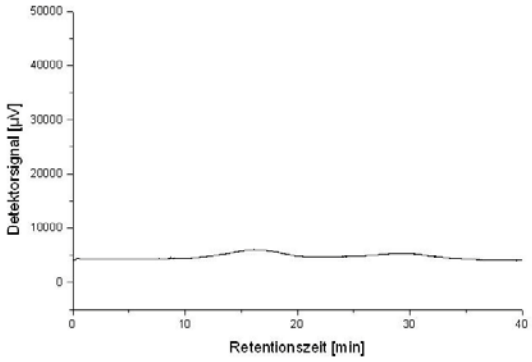
Blauholz (AUTh):



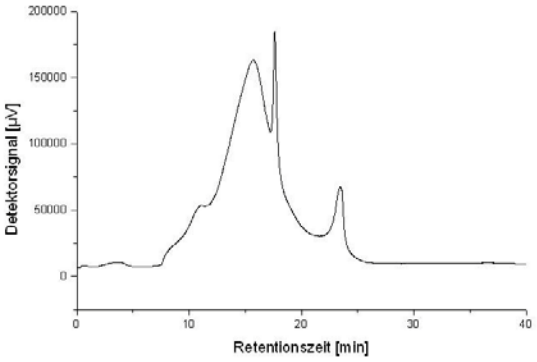
Hämatoxylin:



Hämatein:



Ellagsäure:



Alle Hölzer zeigen denselben Verlauf, nur das Rotholz von der Wiesner-Sammlung bewirkt im vorderen Bereich eine etwas größere Erhebung vor dem Hauptpeak. Die Komponenten weisen schwächere Signale und andere Muster als die Hölzer auf, wobei die Intensität bei Hämatein besonders gering ist.

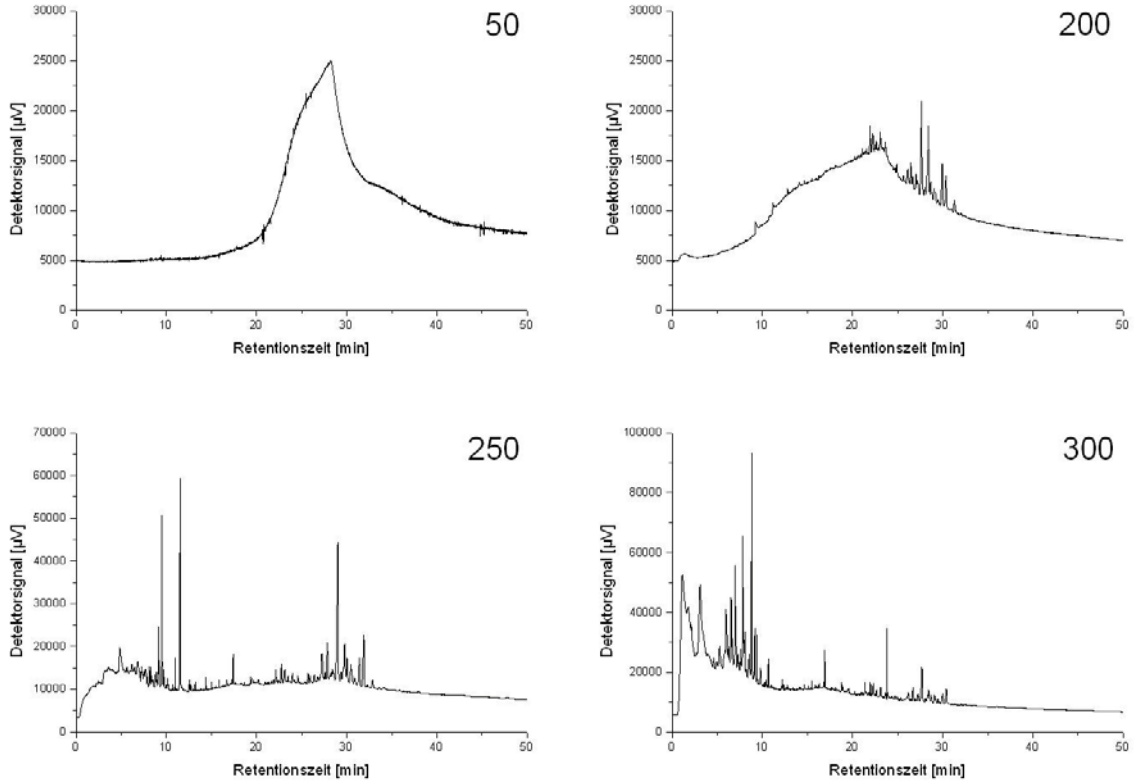
4.1.2. Variationen der Ofeneinstellungen der DS-Py-GC/MS

Die folgenden Seiten beinhalten die Optimierung der TD und der Py durch Variation der Einstellungen des Pyrolysatorofens und des GC-Ofens. Alle in diesem Kapitel genannten Programme sind in Kapitel 3.2.3. beschrieben.

4.1.2.1. Ofenprogramme der TD

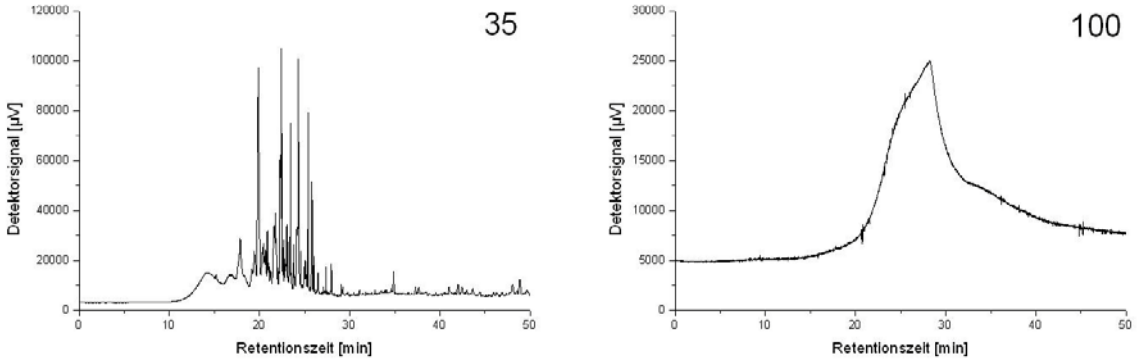
Zwecks Optimierung der TD wurden Versuche mit den Pyrolysatorprogrammen TD2 bis TD5 mit den Starttemperaturen 50, 200, 250 und 300°C durchgeführt, wobei für

den GC-Ofen stets das Programm GC2 mit der Starttemperatur 100°C verwendet wurde. Wie man in den Abbildungen 4.1 bis 4.4 sehen kann, konnten die verschiedenen Desorptionsprodukte von Rotholz unter diesen Bedingungen nur schlecht aufgetrennt werden.



Abbildungen 4.1 bis 4.4: TD von Rotholz mit verschiedenen Desorptionsprogrammen, beginnend bei 50, 200, 250 und 300°C

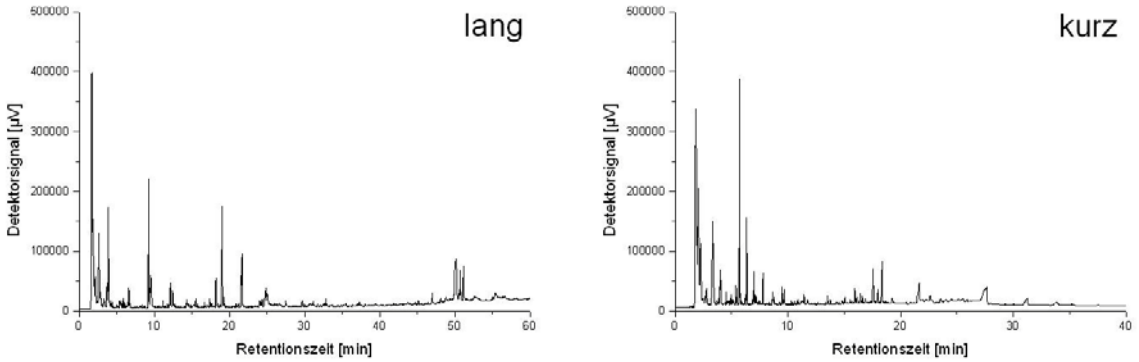
In einem alternativen Ansatz wurde versucht, mit dem GC-Ofenprogramm GC1 die entweichenden gasförmigen Substanzen bei der geringeren Temperatur von 35°C am Säulenbeginn zu kondensieren und nach dem Ende der TD durch Aufheizen der Säule wieder zu verdampfen und aufzutrennen. Die TD wurde mit dem Pyrolysatorprogramm TD1 durchgeführt, das bereits nach 15 min abgeschlossen war. Da auf diese Weise die verschiedenen Substanzen sehr wohl aufgetrennt wurden, wurde für die weitere Verwendung der TD die Kombination der Programme TD1 und GC1 gewählt. Die unterschiedlichen Erfolge, die die Auftrennung unter Verwendung der GC-Programme GC1 und GC2 mit den Starttemperaturen 35 bzw. 100°C erreichte, sind in den Abbildungen 4.5 und 4.6 dargestellt.



Abbildungen 4.5 und 4.6: TD von Rotholz mit verschiedenen GC-Programmen, beginnend bei 35 und 100°C

4.1.2.2. GC-Ofenprogramm der Py

Als mögliche GC-Ofenprogramme für die Py wurden das Programm GC3, das von Fabbri et al. [17] verwendet wurde, und das Programm GC4 gewählt, mit dem durch schnelleres Aufheizen des GC-Ofens die Analysenzeit verkürzt werden sollte. Die Pyrogramme in den Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen anhand der Py des Indigos bei 750°C, dass das alternative Programm eine deutlich schlechtere Auftrennung erreichte. Da selbst mit dem Programm aus der Literatur manche Substanzen nur schwer aufzutrennen waren, wurden keine weiteren Versuche mit kürzeren Programmen durchgeführt.



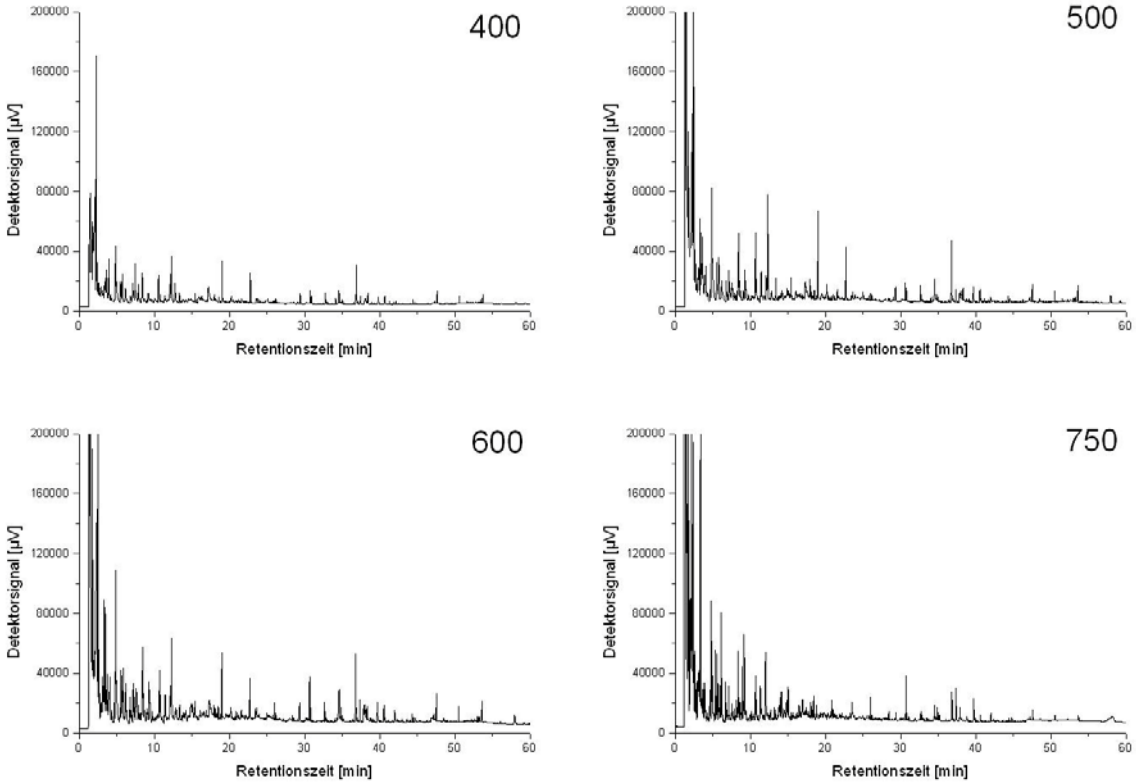
Abbildungen 4.7 und 4.8: Py des Indigos mit überliefertem und mit kürzerem GC-Programm

4.1.2.3. Pyrolysetemperatur

Zur Festlegung der Pyrolysetemperatur wurden mit mehreren Proben Messungen mit unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Auf diese Weise sollte festgestellt

werden, in welchem Ausmaß bei erhöhter Temperatur die Zersetzung der Proben in kleine, vermutlich nicht charakteristische Bruchstücke gefördert wird, wodurch der Vorteil der erhöhten Probenausbeute, der sich durch die Erfassung schwer flüchtiger Substanzen ergeben kann, bei höherer Temperatur wieder zunichte gemacht würde.

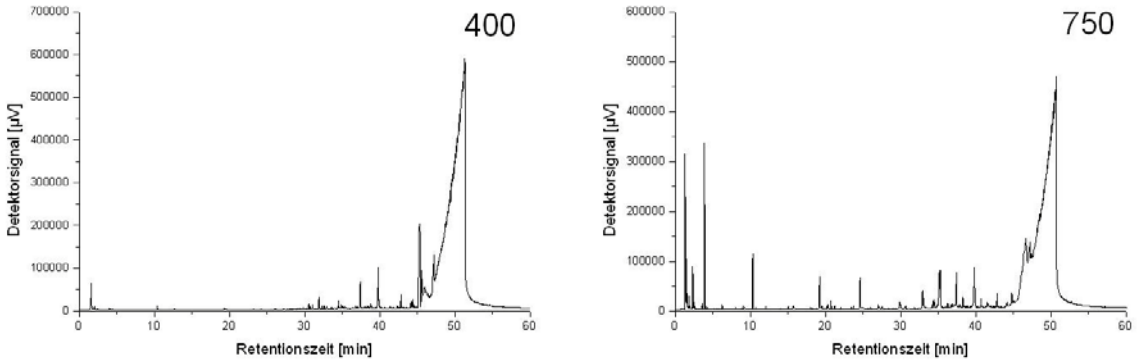
Mit dem Krapp von der Wiesner-Sammlung wurde eine Serie mit dem GC-Programm GC3 und den Pyrolysetemperaturen 400, 500, 600 und 750°C gemessen, die in den Abbildungen 4.9 bis 4.12 zu sehen ist. Es zeigte sich zwar eine leichte Verschiebung zu kleineren Bruchstücken, es waren aber bei der höchsten Temperatur dennoch mehrere Peaks im hinteren Teil des Pyrogramms zu erkennen.



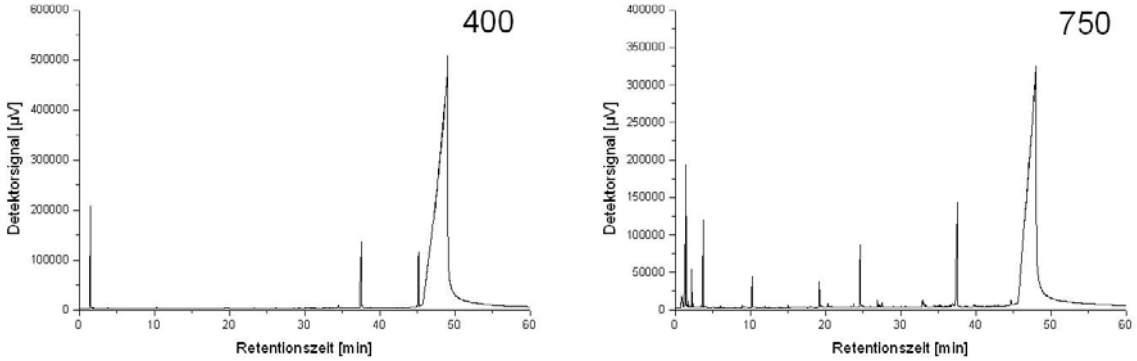
Abbildungen 4.9 bis 4.12: Py des Krapps bei 400, 500, 600 und 750°C

Weitere Vergleichsmessungen bei 400 und 750°C wurden mit ausgewählten Komponenten des Krapps durchgeführt. Hier entstanden bei höherer Temperatur bei nur geringer Schwächung des Hauptpeaks mehrere zusätzliche Peaks, die teilweise angesichts der hohen Retentionszeiten ebenfalls große Moleküle sein dürften. Dies ist in den Abbildungen 4.13 bis 4.16 anhand der Beispiele Rubiadin und

Xanthopurpurin dargestellt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde 750°C als Pyrolysetemperatur für die folgenden Untersuchungen festgelegt.



Abbildungen 4.13 und 4.14: Py von Rubiadin bei 400 und 750°C



Abbildungen 4.15 und 4.16: Py von Xanthopurpurin bei 400 und 750°C

4.2. DS-Py-GC/MS 20 ausgewählter organischer Farbmaterialien

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der DS-Py-GC/MS 20 organischer Farbmaterialien und deren Komponenten erläutert, ähnliche Farbmaterialien werden gemeinsam abgehandelt. Zu Beginn stehen jeweils die Chromatogramme der TD (links) und die Pyrogramme der Py (rechts) der Farbstoff- sowie der Komponenten-proben. Danach werden die Chromatogramme und Pyrogramme der Farbmaterialien mit denen der Komponenten und der anderen Farbmaterialien verglichen.

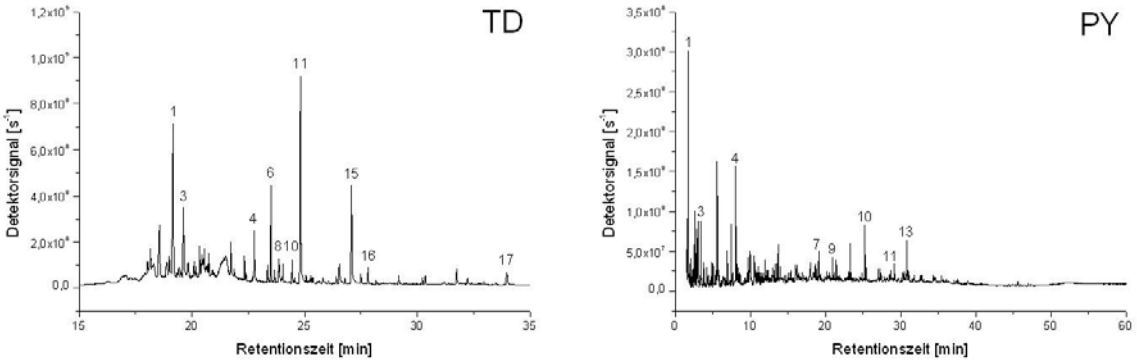
Zur Charakterisierung der Peaks dienen folgende Daten:

- Substanzname (wenn Identifizierung möglich ist)
- Retentionszeit

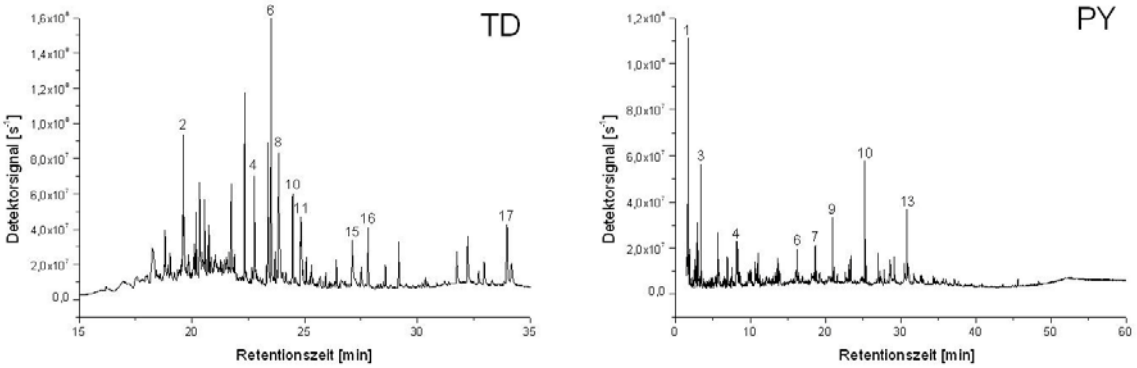
- wichtigste Massen im Massenspektrum
- Intensität (in 3 Stufen: h = hoch, m = mittel, g = gering)

4.2.1. Krapp

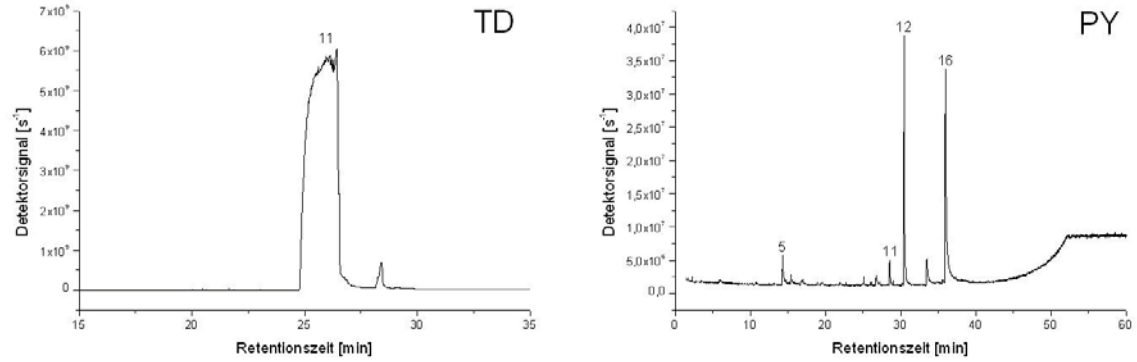
Krapp (TUW):



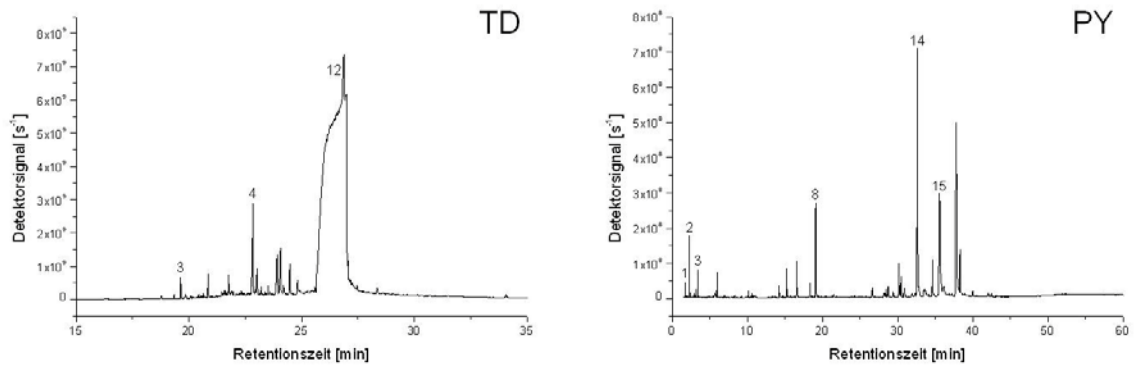
Krapp (AUTh):



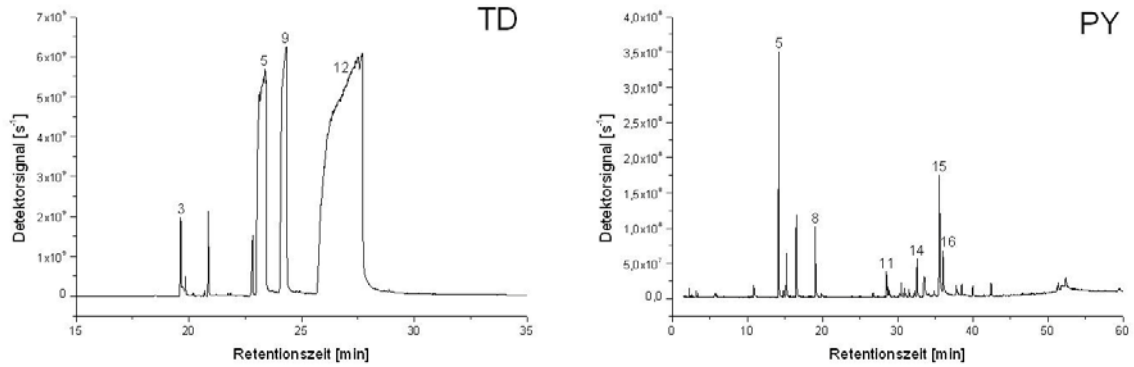
Alizarin:



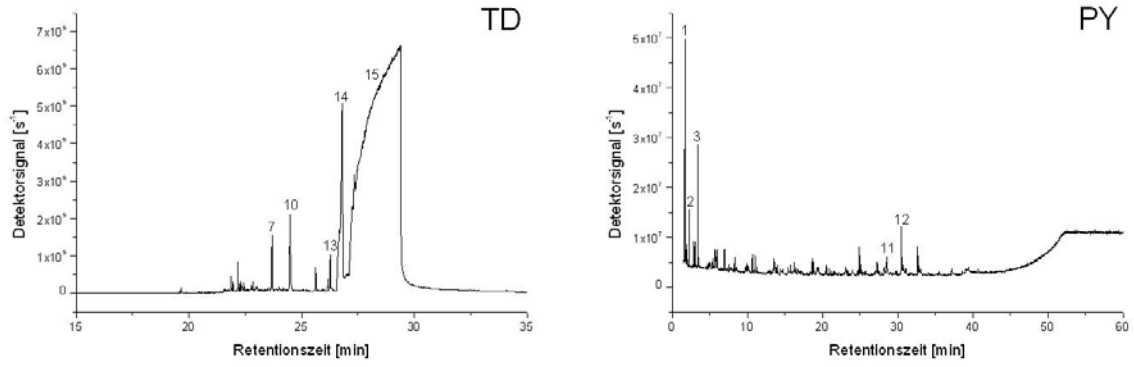
Purpurin (UJ):



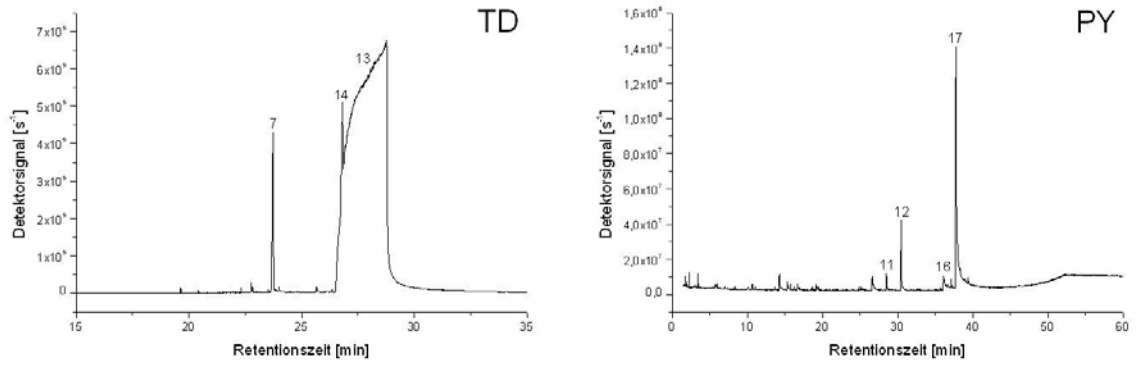
Purpurin (SA):



Rubiadin:



Xanthopurpurin:



Zwischen den untersuchten Krappproben besteht insofern eine große Ähnlichkeit, als in beiden diverse Anthrachinonverbindungen zu finden sind. Ein auffälliger Unterschied ist die Intensität des Alizarinpeaks, der in der Wiesner-Probe den Hauptpeak darstellt, in der AUTh-Probe dagegen nur schwach ist. Im vorderen Bereich der TD treten manche Peaks bei einer Variante prominent auf, während sie bei der jeweils anderen nicht zu finden sind. Bei der Py sind vergleichsweise geringe Unterschiede in den Intensitäten zu erkennen.

Naturgemäß weisen auch die Komponenten Anthrachinonverbindungen auf, aber bei der TD sind nur Alizarin und Dihydroxyanthrachinon gleichzeitig in den Farbstoffen und in jeweils einer Komponente (Alizarin bzw. Rubiadin) zu finden, bei der Py gibt es Übereinstimmungen zwischen Farbstoffen und Komponenten nur bei Anthrachinon und bei unspezifischen kleinen Substanzen. Zu beachten ist, dass zwischen der Purpurinprobe von SA und der von der UJ deutliche Unterschiede bestehen, die wohl von der unterschiedlichen Reinheit herrühren.

In der TD sind 4 Peaks zu finden, die im Vergleich mit den anderen untersuchten Naturfarbstoffen charakteristisch für den Krapp sind, mit Alizarin und Dihydroxy-methylanthrachinon sind darunter 2 Anthrachinone. In der Py ist kein charakteristischer Peak zu finden.

Die Peakmuster der DS-Py-GC/MS des Krapps und seiner Komponenten sind in den Tabellen 4.2 und 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.2: Peakmuster der TD des Krapps und seiner Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Hydroxymethyl-furaldehyd (1)	Methoxy-vinylphenol (2)	Phthalsäure oder -anhydrid (3)	Hexadekansäure (4)	Anthrachinon (5)	Oktadekanol (6)	Hydroxy-anthrachinon (7)	Methylanthrachinon (8)	Chloranthrachinon ** (9)	Hydroxy-methyl-anthrachinon (10)	Alizarin (11)	Trihydroxy-anthrachinon (12)	Dihydroxy anthrachinon (13)	Dioktylphthalat (14)	Dihydroxy-methyl-anthrachinon (15)	Pentakosanon ** (16)	[nicht identifiziert] (17)
Zeit [min]	19,2	19,6	19,6	22,8	23,1	23,5	23,7	23,9	24,4	24,5	24,8	25,8	26,7	26,8	27,1	27,8	34,0
Massen	97 126	77 107 135 150	76 104	60 73 129 256	152 180 208	55 57 83 97 111	139 168 196 224	165 194 222	186 214 242	238	240	228 256	240	149 167 279	254	59 71 85 96 366	177 194 446
Krapp (TUW)	m		m	g		m		g		g	h *				m *	g *	g *
Krapp (AUTh)		m		m		h		m		g	g *				g *	g *	g *
Alizarin											h						
Purpurin (UJ)			g	m								h					
Purpurin (S.A.)			g		h				h			h					
Rubiadin							g			m			g	h	h		
Xanthopurpurin							m						h	m			

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

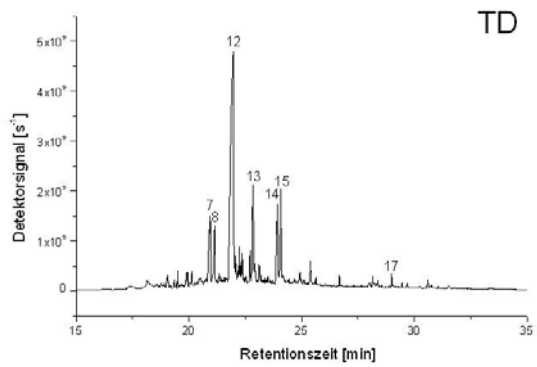
Tabelle 4.3: Peakmuster der Py des Krapps und seiner Komponenten

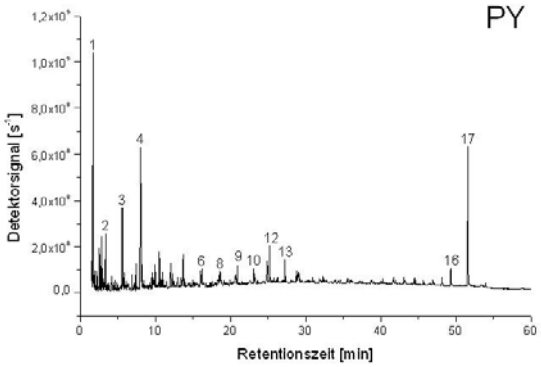
Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Hexamethyltrisiloxan (2)	Styrol (3)	Undecen (4)	Phthalsäure (5)	Tetradecen ** (6)	Pentadecen ** (7)	Menadion (8)	Hexadecen ** (9)	Oktadecen ** (10)	Anthrachinon (11)	1-Hydroxy-anthrachinon (12)	Heptadekanol / Oktadekanol ** (13)	Dihydroxy-anthrachinon (14)	Trihydroxy-anthrachinon (15)	2-Hydroxy-anthrachinon (16)	Danthron (17)
Zeit [min]	1,7	2,3	3,4	8,3	14,3	16,2	18,6	19,1	20,9	25,2	28,5	30,5	30,8	32,6	35,6	36,0	37,8
Massen	91 92	96 207 208 209	77 78 103 104	55 57 83 97 111	76 104 148	55 57 83 97 111	55 57 69 83 97	104 115 116 172	55 57 69 83 97	55 57 69 83 97	76 152 180 208	139 168 196 224	55 57 69 83 97	240	256	139 168 196 224	240
Krapp (TUW)	h		g	g			g		g	g	g		g				
Krapp (AUTh)	h		m	g		g	g		g	m			g				
Alizarin					g						g	h				h	
Purpurin (UJ)	g	m	g					m						h	m		h
Purpurin (S.A.)					h			g			g			g	m	g	
Rubiadin	h	g	m								g	g					
Xanthopurpurin											g	g				g	h

** nicht eindeutig identifizierbar

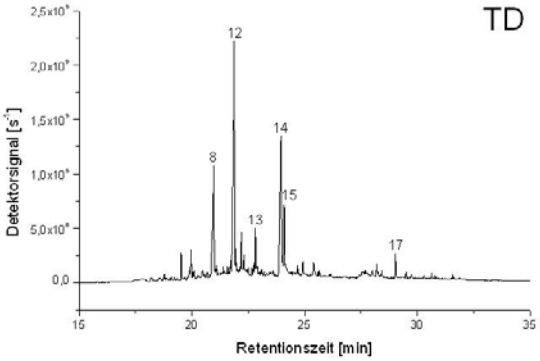
4.2.2. Cochenille

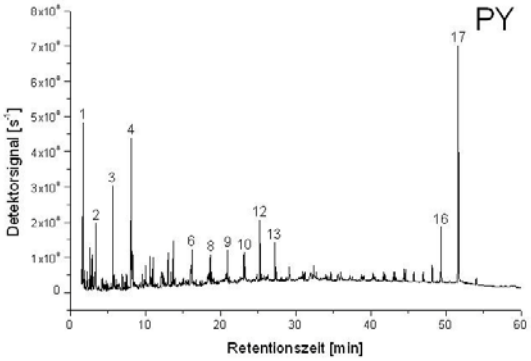
Cochenille (TUW):



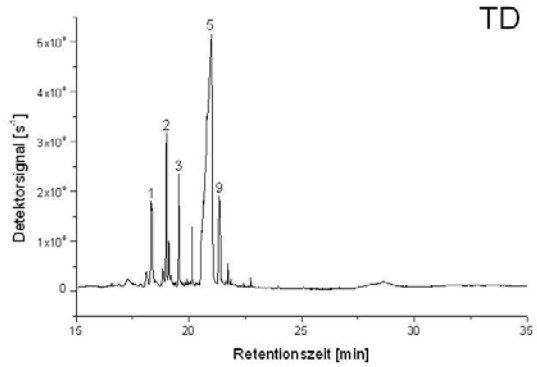


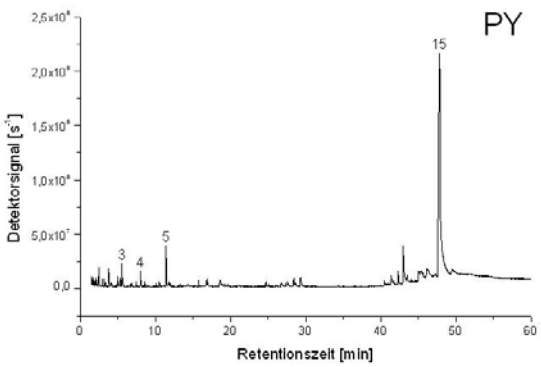
Cochenille (AUTh):



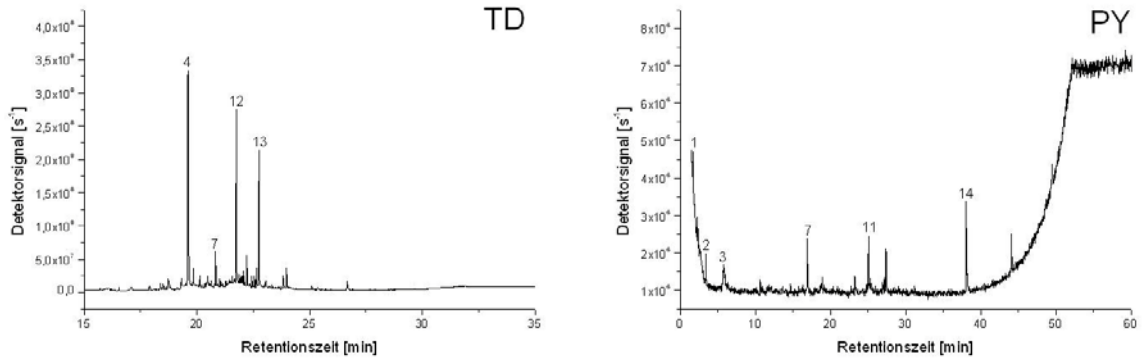


Karminsäure:

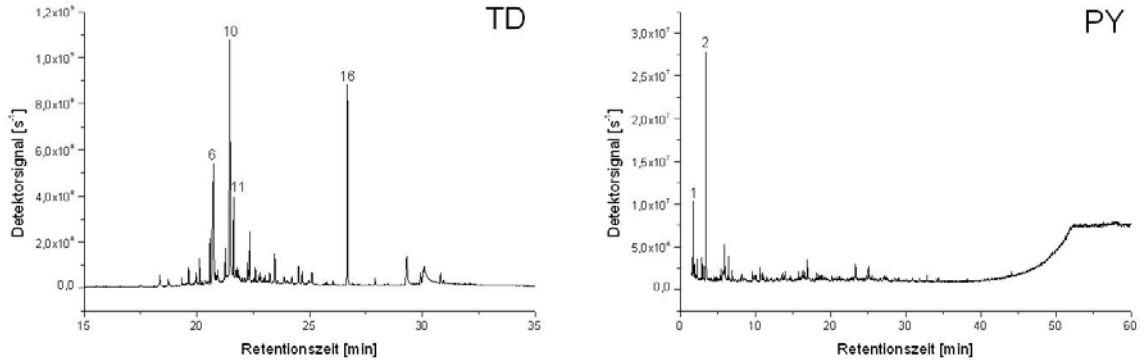




Kermessäure:



Flavokermessäure:



Obwohl die Cochenillekomponenten wie jene des Krapps den Anthrachinonfarbstoffen zuzuordnen sind, können in beiden Cochenilleproben im Gegensatz zum Krapp weder bei der TD noch bei der Py Anthrachinonverbindungen gefunden werden, während einige Alkan-, Alken- und Säurepeaks sehr wohl zu finden sind. Mit Dodecensäure und Tetradekansäure, Oktadekadiensäure und Oktadekansäure teilen sich die Cochenillematerialien in der TD 4 markante Peaks, in der Probe von der TUW treten weitere Säurepeaks etwas stärker hervor. Die Py bringt eine hohe Übereinstimmung zwischen den untersuchten Cochenilleproben hervor, neben den gleichen Peakverhältnissen im niederen Bereich treten bei beiden Proben die Alkenreihen im mittleren Bereich und ein markanter nicht identifizierter Peak bei 51,6 min auf.

Die Aufnahmen der Komponenten unterscheiden sich stark von denen der Farbmaterialien. Nur Kermessäure weist in der TD gleiche Peaks auf wie die

Farbstoffe, Flavokermessäure weist mehrere andere Säurepeaks auf. In der Py gibt es nur Übereinstimmungen im wenig aussagekräftigen vorderen Bereich.

Der auffälligste einzigartige Peak der Cochenille ist der oben genannte nicht identifizierte Peak in der Py nach 51,6 min. Weitere charakteristische Peaks sind Dodecensäure in der TD, das in der Probe von der TUW aber sehr schwach ausgeprägt ist, und ein weiterer nicht identifizierter Peak in der Py.

Die Tabellen 4.4 und 4.5 zeigen die wichtigsten Peaks der DS-Py-GC/MS der Cochenille und ihrer Komponenten.

Tabelle 4.4: Peakmuster der TD der Cochenille und ihrer Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Levoglucosenon (1)	Dianhydrogluco-pyranose (2)	[nicht identifiziert] (3)	Phthalsäure oder -anhydrid (4)	Levoglucosan (5)	Benzodioxol-carboxylsäure (6)	Dodekansäure (7)	Dodecensäure (8)	Anhydro-glucofuranose (9)	Dihydroxybenzoesäure-methylester ** (10)	[nicht identifiziert] (11)	Tetradekansäure (12)	Hexadekansäure (13)	Oktadekadien-säure ** (14)	Oktadekansäure (15)	Phthalsäure-(ethylhexyl)ester (16)	Nonakosan (17)
Zeit [min]	18,3	19,0	19,6	19,6	20,6	20,8	20,9	21,0	21,4	21,5	21,6	22,0	22,8	23,9	24,1	26,7	29,0
Massen	68 96 98	60 73	87 97 144	76 104	60 73	149 165 166	60 73 129 157	55 57 83	69 73 85	109 137 168	147 175 200	185 228	60 73 129 256	55 67 81 95	60 73 129 185 284	149 167 279	57 71 85
Cochenille (TUW)							g	g *				h	m	m	m		g
Cochenille (AUTh)								m *				h	g	m	m		g
Karminsäure	g	m	m		h				g								
Kermessäure				h			g					h	m				
Flavokermes-säure						m				h	m					h	

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

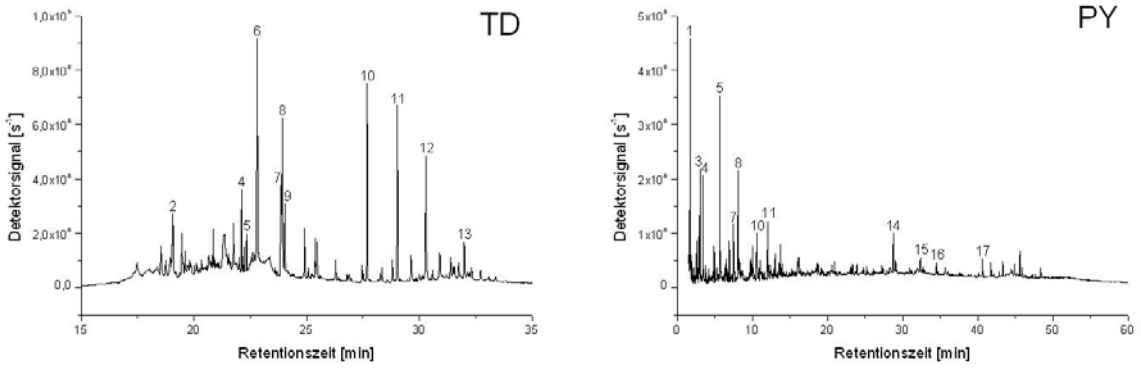
Tabelle 4.5: Peakmuster der Py der Cochenille und ihrer Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Styrol (2)	Phenol (3)	p/m-Kresol (4)	Dianhydro-glucopyranose (5)	Tetradecen ** (6)	Zimtaldehyd (7)	Pentadecen ** (8)	Hexadecen ** (9)	Heptadecen ** (10)	[nicht identifiziert] (11)	Oktadecen ** (12)	Nonadecen ** (13)	[nicht identifiziert] (14)	[nicht identifiziert] (15)	[nicht identifiziert] (16)	[nicht identifiziert] (17)
Zeit [min]	1,7	3,4	5,6	8,1	11,4	16,2	16,9	18,6	20,9	23,2	25,1	25,2	27,2	38,0	47,8	49,3	51,6
Massen	91 92	77 78 103 104	65 66 94	77 107 108	60 73	55 57 83 97 111	78 103 131 132	55 57 69 83 97	55 57 69 83 97	55 57 69 83 97	253 331	55 57 69 83 97	55 57 83 97 111	277 278	292 310	195 295 377	223 295 377
Cochenille (TUW)	h	g	m	m		g		g	g	g		g	g			g *	m *
Cochenille (AUTh)	h	g	m	m		g		g	g	g		g	g			g *	h *
Karminsäure			g	g	g										h		
Kermessäure	g	g	g				g				g			g			
Flavokermes-säure	m	h															

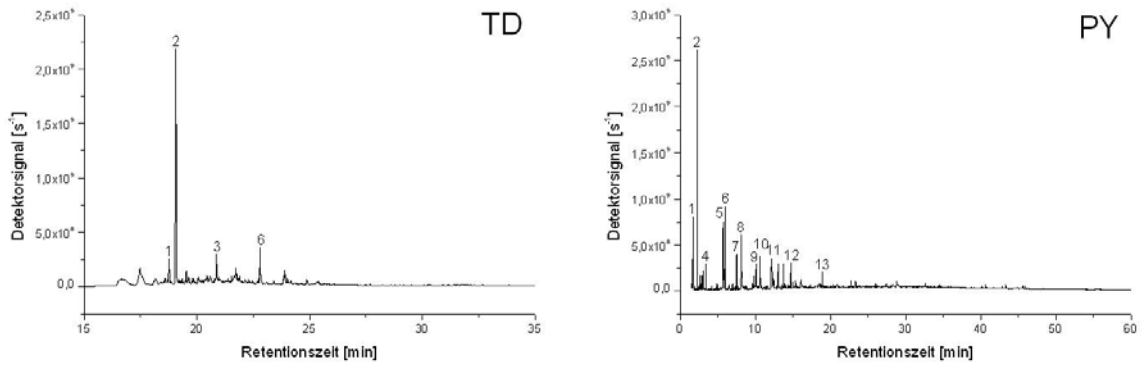
* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

4.2.3. Saflor

Saflor (AUTh):



Carthamin:



Die Untersuchung des Saflors bringt einige Peaks langkettiger Alkane und Säuren hervor, die in der TD markant, in der Py dagegen nur schwach sind. Diese Anhäufung wäre von der farbgebenden Komponente nicht zu erwarten, diese ist im Farbstoff aber nur zu einem geringen Grad enthalten.

Der einzige intensive Peak in der TD von Carthamin wird auch im Saflor gefunden, aber nur schwach. Stärkere Saflorpeaks in der TD können nicht von Carthamin abgeleitet werden. In der Py von Carthamin treten Siloxanpeaks auf, deren Quelle in Wahrheit die GC-Säule sein könnte. Weiters gibt es im vorderen Pyrolysebereich einige Peaks wie beim Farbstoff, betreffende Peaks kommen jedoch ebenso in vielen anderen Proben vor.

Sowohl in der TD wie auch in der Py tauchen bei Saflor erst nach 30 min Peaks auf, die in keinem anderen Farbmaterial zu finden sind. Während in der TD mit Triakontan einer der 2 derartigen Peaks stärker ist, sind alle 3 in der Py nur schwach.

Die bedeutendsten Peaks der DS-Py-GC/MS von Saflor und Carthamin sind den Tabellen 4.6 und 4.7 zu entnehmen.

Tabelle 4.6: Peakmuster der TD von Saflor und Carthamin

Substanz (Peaknummer)	Ethylphenol (1)	Cumaran ** (2)	Dodekansäure (3)	Tetradekansäure (4)	Hexadekanol ** (5)	Hexadekansäure (6)	Oktadekadien-säure ** (7)	Oktadekatrien-säure ** (8)	Oktadekansäure (9)	Heptakosan ** (10)	Oktakosan ** (11)	Tetratriakontan ** (12)	[nicht identifiziert] (13)
Zeit [min]	18,8	19,1	20,9	22,0	22,3	22,8	23,9	23,9	24,1	27,7	29,0	30,3	32,0
Massen	77 107 122	91 120	60 73 129 157	185 228	55 69 83 97 111	60 73 129 256	55 67 81 95	55 67 79	60 73 129 185 284	57 71 85	57 71 85	57 71 85	203 219
Saflor (AUTh)		g		m	g	h	m	m	g	h	m	m *	g *
Carthamin	g	h	g			g							

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

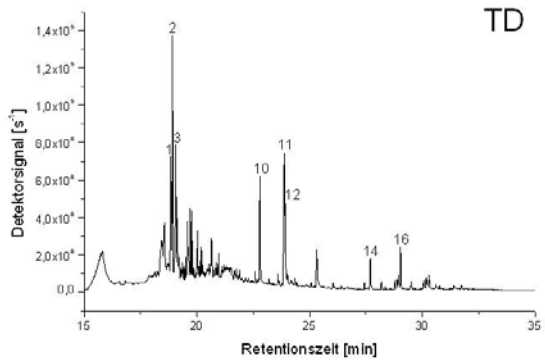
Tabelle 4.7: Peakmuster der Py von Saflor und Carthamin

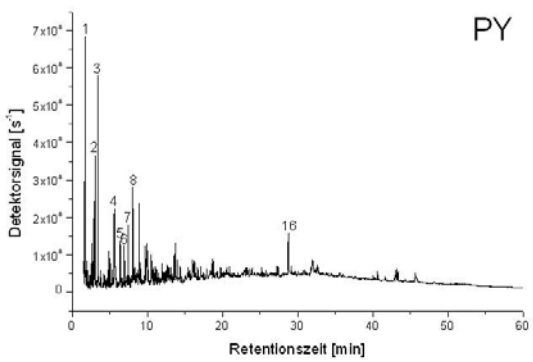
Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Hexamethyltrisiloxan (2)	Xylol (3)	Styrol (4)	Phenol (5)	Oktamethyl-tetrasiloxan (6)	o-Kresol (7)	p/m-Kresol (8)	Dekamethyl-pentasiloxan (9)	(4?-)Ethylphenol (10)	Cumaran (11)	Dodekamethyl-hexasiloxan (12)	Tetradekamethyl-heptasiloxan (13)	Hexadekansäure (14)	Oktadekansäure ** (15)	[Alkan] (16)	[Alkan] (17)
Zeit [min]	1,7	2,3	3,0	3,4	5,6	6,0	7,5	8,1	10,2	10,5	11,9	14,7	18,9	28,8	32,3	34,5	40,6
Massen	91 92	96 207 208 209	91 105 106	77 78 103 104	65 66 94	281 282 283	77 79 107 108	77 107 108	73 267 355 356	77 107 122	91 120	73 147 325 341 429	73 147 281 327 415	60 73 256	60 73 129 284	57 71 85	57 71 85
Saflor (AUTh)	h		m	m	m		g	m		g	g			g	g *	g *	g *
Carthamin	m	h		g	g	m	g	g	g	g	g	g	g				

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

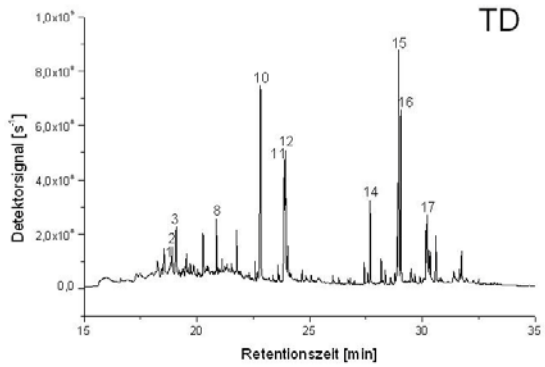
4.2.4. Safran

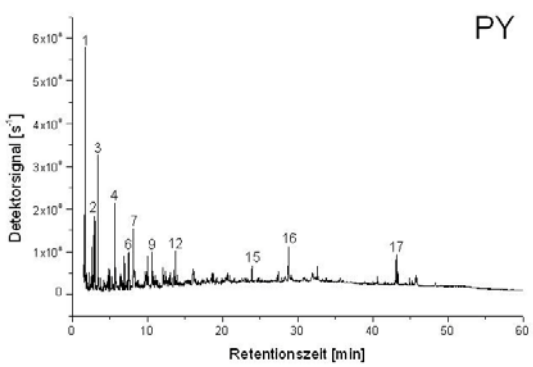
Safran (KP):



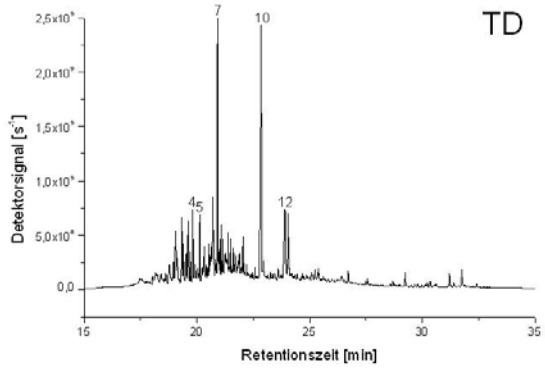


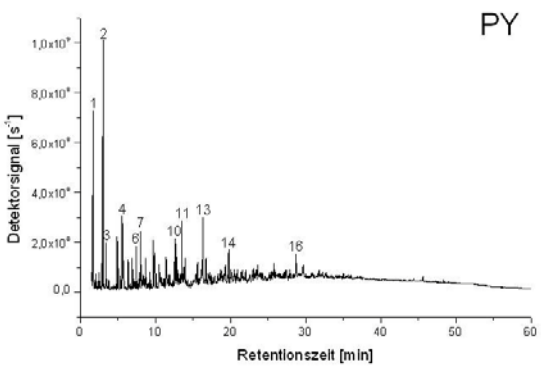
Safran (AUTh):



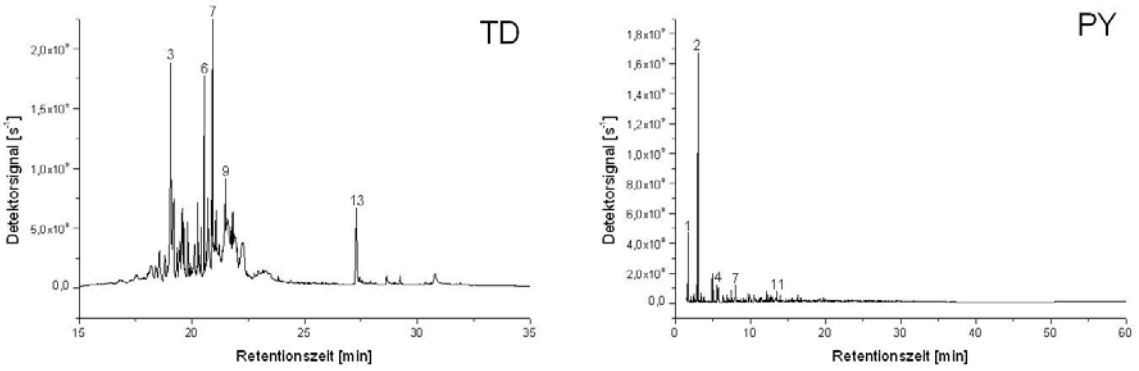


Crocetin:





Crocin:



Zwischen den beiden untersuchten Safranproben sind deutliche Unterschiede festzustellen: Bei dem Material von KP treten im vorderen Bereich der TD, bei der AUTh-Variante gegen Ende intensive Peaks auf, ein Großteil der wichtigen Peaks ist bei beiden zu finden. Auch bei der Py sind die vorderen Peaks beim KP-Safran und die hinteren beim AUTh-Safran stärker ausgeprägt.

Abgesehen vom vorderen Pyrolysebereich, weisen die Komponenten nur wenige Berührungspunkte mit den Farbmaterialien auf, die meisten Komponentenpeaks sind in den Farbmaterialien nicht zu finden, wenn man von den kleinsten Bruchstücken der Py absieht.

Die Safranproben weisen mit Dimethylbenzaldehyd und dem mutmaßlichen Safranal 2 charakteristische Peaks in der TD auf, die jedoch in der Probe von der AUTh nur sehr schwach sind. In der Py gibt es überhaupt keinen charakteristischen Peak.

Die Peakmuster der DS-Py-GC/MS des Safrans und seiner Komponenten sind in den Tabellen 4.8 und 4.9 dargestellt.

Tabelle 4.8: Peakmuster der TD des Safrans und seiner Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Dimethyl-benzaldehyd (1)	Safranal ** (2)	Eucarvon ** (3)	Dimethoxyphenol (4)	Dimethylnaphthalin (5)	Hydroxymethylbenzoe-säuremethylester (6)	Dimethoxy-acetophenon (7)	Dodekansäure (8)	[nicht identifiziert] (9)	Hexadekansäure (10)	Oktadekadien-säure ** (11)	Oktadekatrien-säure ** (12)	[nicht identifiziert] (13)	Heptakosan ** (14)	[Alken oder Alkohol] (15)	Oktakosan ** (16)	[Alken **] (17)
Zeit [min]	18,9	18,9	19,1	19,8	20,1	20,6	20,9	20,9	21,5	22,8	23,9	23,9	27,3	27,7	28,9	29,0	30,2
Massen	105 133 134	91 107 150	107 108 150	111 139 154	141 156	77 107 135 166	137 168 180	60 73 129 157	78 91 148 208	60 73 129 256	55 67 81 95	55 67 79	121 149 180	57 71 85	55 57 83 97	57 71 85	57 83 97
Safran (KP)	m *	h *	m							m	m	g		g		g	
Safran (AUTh)	g *	g *	g					g		h	m	m		m	h	h	g
Crocetin				g	g		h			h		g ?					
Crocin			h			h	h		m				g				

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

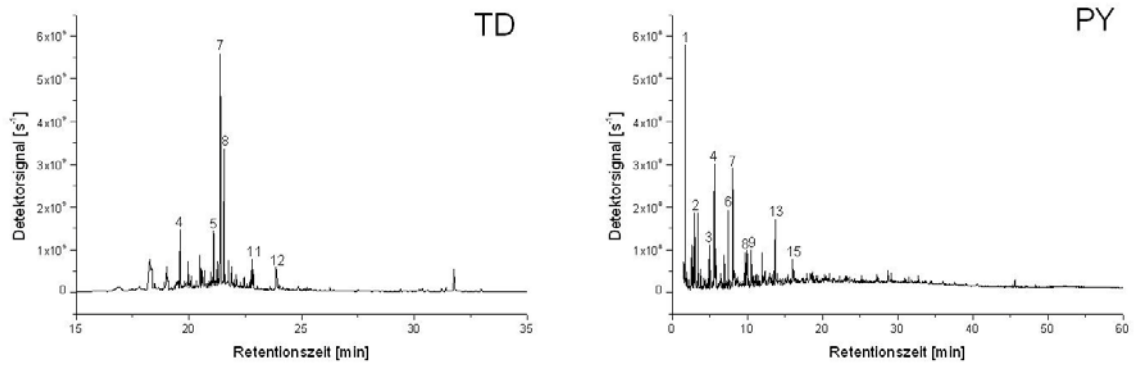
Tabelle 4.9: Peakmuster der Py des Safrans und seiner Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Xylol (2)	Styrol (3)	Phenol (4)	Trimethylbenzol / Ethyltoluol ** (5)	o-Kresol (6)	p/m-Kresol (7)	Phenylethylalkohol (8)	(4?-)Ethylphenol (9)	Dimethylinden ** (10)	Methylnaphthalin (11)	Indol (12)	Dimethylnaphthalin (13)	Trimethylnaphthalin (14)	[nicht identifiziert] (15)	Hexadekansäure (16)	Hexakosen ** (17)
Zeit [min]	1,7	3,0	3,4	5,6	6,4	7,5	8,1	8,9	10,5	12,7	13,5	13,7	16,3	19,8	24,0	28,8	43,1
Massen	91 92	91 105 106	77 78 103 104	65 66 94	105 120	77 79 107 108	77 107 108	91 92 122	77 107 122	128 129 144	115 141 142	90 117	141 156	155 170	56 111 196	60 73 256	57 83 97
Safran (KP)	h	m	h	g	g	g	g	g								g	
Safran (AUTh)	h	g	m	g		g	g		g			g			g	g	g
Crocetin	h	h	g	g		g	g			g	g		g	g		g	
Crocin	m	h		g			g				g						

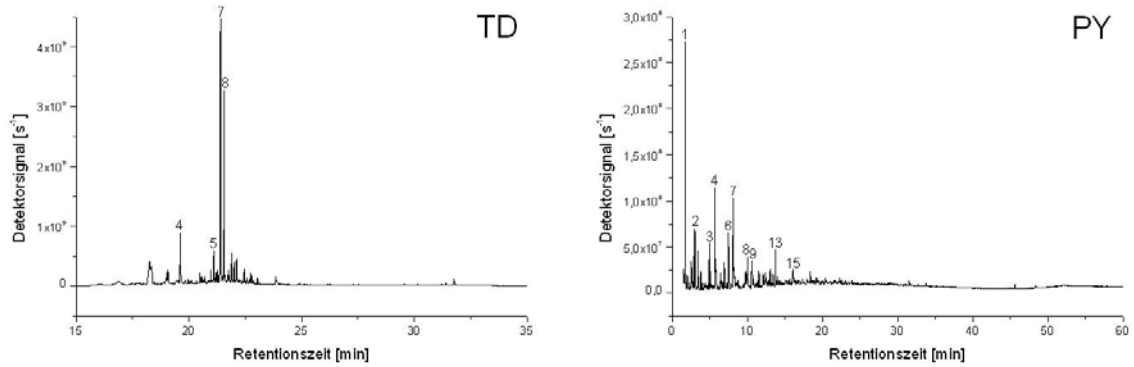
** nicht eindeutig identifizierbar

4.2.5. Kurkuma

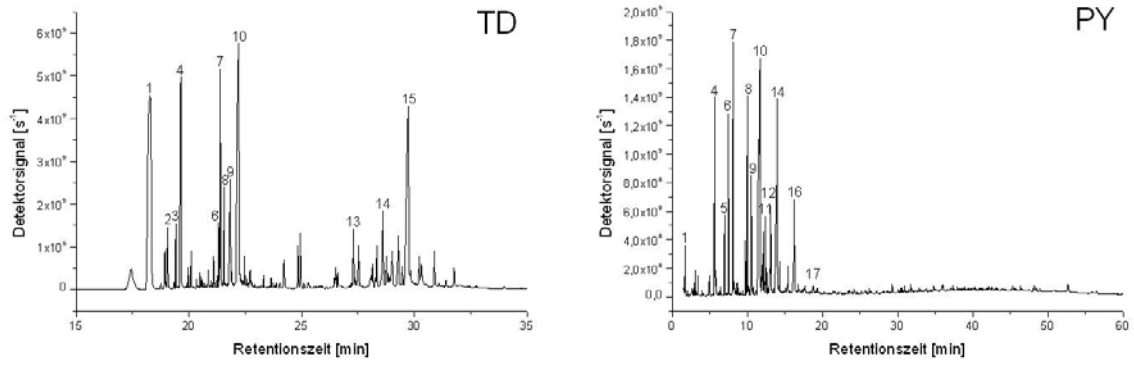
Kurkuma (KP):



Kurkuma (AUTh):



Curcumin:



Der Vergleich der Kurkumaproben von KP und von der AUTh zeigt eine große Ähnlichkeit der erhaltenen Chromatogramme und Pyrogramme. Es kommt lediglich bei einzelnen schwachen Peaks einer Kurkuma-Variante vor, dass sie in den Aufnahmen der jeweils anderen verschwinden. Diese treten bei der KP-Version im

Desorptions-, bei der AUTh-Version im Pyrolyseschritt auf. Bemerkenswert ist das Auftreten von Indol und Methylindol in beiden Farbmaterialien, weil keine N-Verbindungen zu erwarten waren.

Curcumin beinhaltet zwar mehrere starke Peaks, die nicht in den Farbmaterialien zu finden sind, allerdings können mit Ar-Tumeron und Curlon die zwei dominierenden Produkte der TD der Kurkumaproben von Curcumin hergeleitet werden. Zu den nicht gefundenen Peaks ist anzumerken, dass die Referenzprobe als Gemisch von Curcumin mit einem kleinen Teil ähnlicher Substanzen deklariert ist, die somit in der Komponente, jedoch nicht im Farbstoff gefunden werden können.

Die bereits erwähnten Substanzen Ar-Tumeron und Curlon sowie (Methoxy-methylethyl)-methylbenzol sind die auffälligen Peaks im Vergleich mit den anderen untersuchten Farbmaterialien in der TD, während es in der Py keine gibt.

Die wichtigsten Peaks der DS-Py-GC/MS von Kurkuma und Curcumin sind den Tabellen 4.10 und 4.11 zu entnehmen.

Tabelle 4.10: Peakmuster der TD von Kurkuma und Curcumin

Substanz (Peaknummer)	Methoxyphenol (1)	Cumaran ** (2)	Ethylmethoxyphenol (3)	Methoxy-vinylphenol (4)	(Methoxy-methylethyl)-methylbenzol (5)	(Hydroxy-methoxy-phenyl)butanon (6)	Ar-Tumeron (7)	Curlon (8)	Hydroxybenzyliden-aceton (9)	(Hydroxy-methoxy-phenyl)butenon (10)	Hexadekansäure (11)	Oktadekadien-säure ** (12)	[nicht identifiziert] (13)	[nicht identifiziert] (14)	[nicht identifiziert] (15)
Zeit [min]	18,2	19,1	19,4	19,6	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,2	22,8	23,9	27,3	28,6	29,7
Massen	81 109 124	91 120	137 152	77 107 135 150	119 132	137 194	81 119 201 216	83 105 120	119 147 162	145 177 192	60 73 129 256	55 67 81 95	286	137 344	161 285 342
Kurkuma (KP)				g	g *		h *	m *			g	g			
Kurkuma (AUTh)				g	g *		h *	h *							
Curcumin	h	g	g	h		g	h	m	m	h			g	g	m

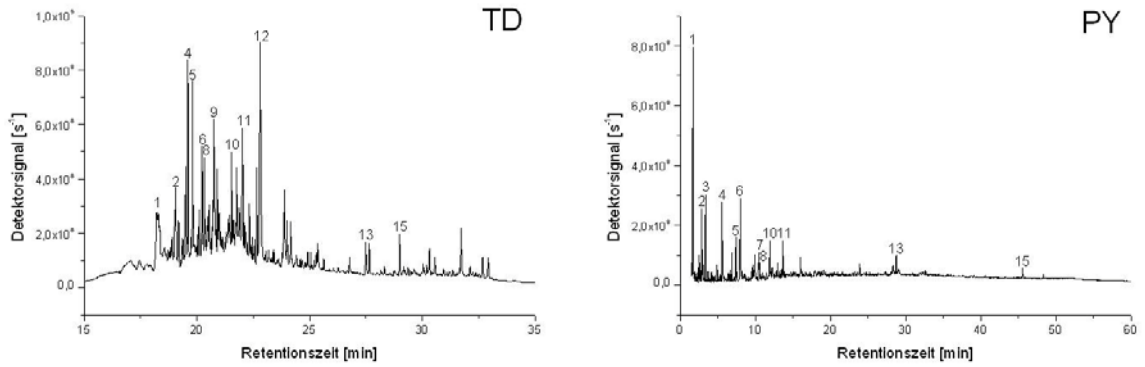
* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

Tabelle 4.11: Peakmuster der Py von Kurkuma und Curcumin

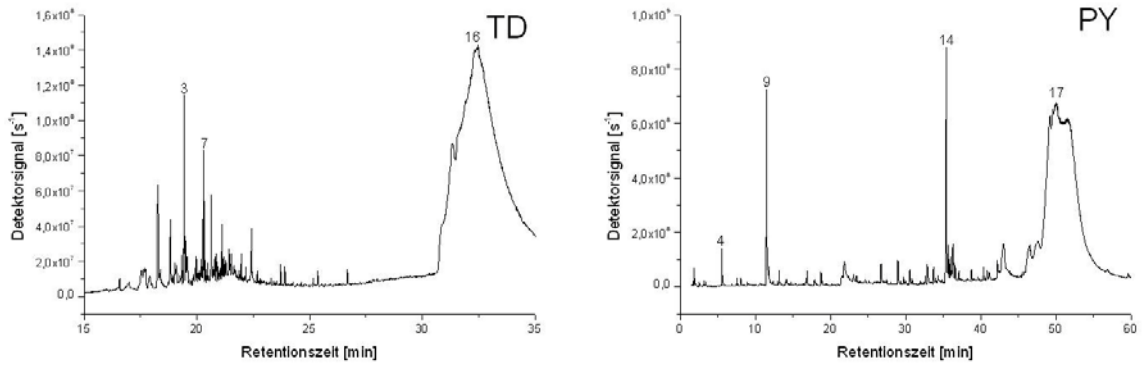
Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Styrol (2)	Ethyltoluol (3)	Phenol (4)	Hydroxybenzaldehyd (5)	o-Kresol (6)	p/m-Kresol (7)	Dimethylphenol (8)	(4?-)Ethylphenol (9)	Benzoldiol (10)	Ethylkresol (11)	Methylbenzoldiol (12)	Indol (13)	Methylbenzoldiol (14)	Methylindol (15)	Ethylbenzoldiol (16)	[arom.] (17)
Zeit [min]	1,7	3,4	5,0	5,6	7,0	7,5	8,1	9,9	10,5	11,5	12,4	13,1	13,7	13,9	16,1	16,2	18,4
Massen	91 92	77 78 103 104	77 105 120	65 66 94	121 122	77 79 107 108	77 107 108	107 121 122	77 107 122	64 81 110	121 136	78 123 124	90 117	78 123 124	130 131	123 138	119 132 202
Kurkuma (KP)	h	m	g	m		g	m	g	g				g		g		
Kurkuma (AUTh)	h	g	g	m		g	m	g	g				g		g		
Curcumin	g			h	g	h	h	h	m	h	g	g		h		m	g

4.2.6. Färberwau

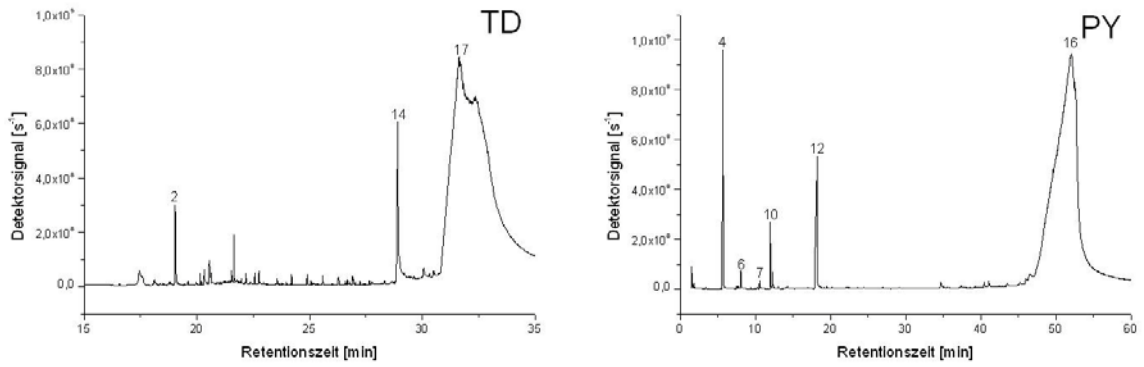
Färberwau (AUTh):



Luteolin:



Apigenin:



Obwohl der Färberwau ein Flavonfarbstoff ist, wurde weder bei der TD noch bei der Py des Farbstoffs eine Flavonverbindung gefunden. Im Gegensatz zur Gelbbeere, einem anderen Vertreter der Flavonfarbstoffe, wurden auch keine Anthrachinonverbindungen gefunden. Anders als bei der EGA ist hier keine große Ähnlichkeit mit den Aufnahmen der Färbehölzer zu verzeichnen.

Außer kleinen Bruchstücken in der Py gibt es keine Übereinstimmung zwischen Komponenten und Farbstoff. Die Komponenten haben am Ende von TD und Py große Peaks, deren Verursacher sich im Verband mit anderen Inhaltsstoffen des Waus zersetzen dürften, sie sind im Naturfarbstoff nicht mehr nachzuweisen.

Da es keine auffälligen Flavonpeaks gibt, bleibt die Py des Färberwaus ohne charakteristische Peaks. Die TD weist dagegen trotzdem 5 charakteristische Peaks auf, von denen 4 immerhin mittlerer Intensität sind.

Die Tabellen 4.12 und 4.13 zeigen die Peaks der DS-Py-GC/MS des Färberwaus und seiner Komponenten.

Tabelle 4.12: Peakmuster der TD des Färberwaus und seiner Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Methoxyphenol (1)	Cumaran ** (2)	Hydroxy-methoxy-phenylbutanon ** (3)	Methoxy-vinylphenol (4)	Dimethoxyphenol (5)	Hydroxy-benzol-propannitril (6)	Methyl-(methylethyl-phenyl)ethanal ** (7)	Methoxy-propenylphenol (8)	Isopropoxy-methoxy-phenylpropanon ** (9)	Dimethoxy-propenylphenol ** (10)	[nicht identifiziert] (11)	Hexadekansäure (12)	[nicht identifiziert] (13)	Naringenin (14)	Nonakosan (15)	[nicht identifiziert] (16)	Trihydroxyflavon (17)
Zeit [min]	18,2	19,1	19,4	19,6	19,8	20,2	20,3	20,4	20,8	21,5	22,0	22,8	27,5	28,9	29,0	30,7	30,9
Massen	81 109 124	91 120	137 194	77 107 135 150	111 139 154	78 79 107	133 176	77 103 149 164	137 180	194	79 107	60 73 129 256	272	120 153 271 272	57 71 85	190 342	153 242 270
Färberwau (AUTh)	g *	g		h	h	m *		m	m *	m *	m *	h	g		g		
Luteolin			h				m									h	
Apigenin		m												h			h

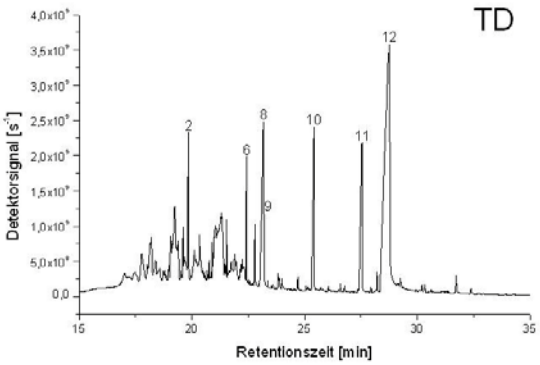
* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

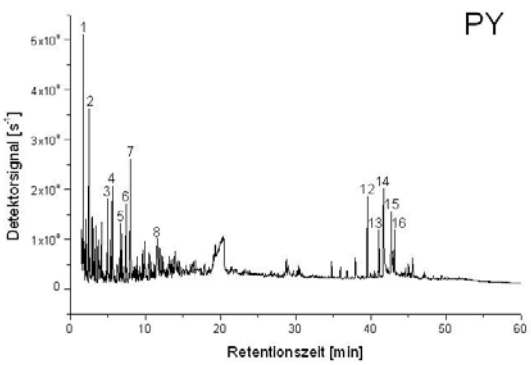
Tabelle 4.13: Peakmuster der Py des Färberwaus und seiner Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Ethylbenzol (2)	Styrol (3)	Phenol (4)	o-Kresol (5)	p/m-Kresol (6)	(4?-)Ethylphenol (7)	Naphthalin (8)	Benzoldiol (9)	Cumaran (10)	Indol (11)	Hydroxy-acetophenon (12)	Hexadekansäure (13)	[nicht identifiziert] (14)	[nicht identifiziert] (15)	Trihydroxyflavon (16)	[nicht identifiziert] (17)
Zeit [min]	1,7	2,9	3,4	5,6	7,5	8,1	10,5	10,6	11,5	12,0	13,7	18,3	28,8	35,4	45,6	47,2	48,0
Massen	91 92	91 106	77 78 103 104	65 66 94	77 79 107 108	77 107 108	77 107 122	107 128	64 81 110	91 119 120	90 117	65 93 121 136	60 73 256	228	145 147 396	153 242 270	190 270 342
Färberwau (AUTh)	h	m	m	m	g	m	g	g		g	g		g		g		
Luteolin				g					h					h			h
Apigenin				h		g	g			g		m				h	

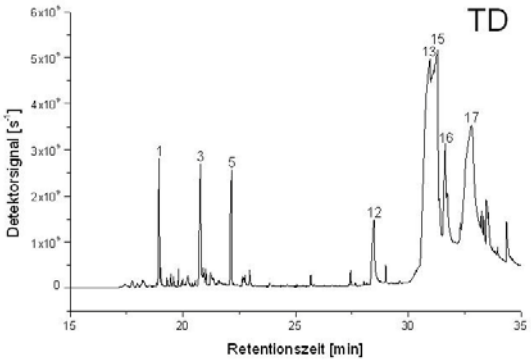
4.2.7. Gelbbeere

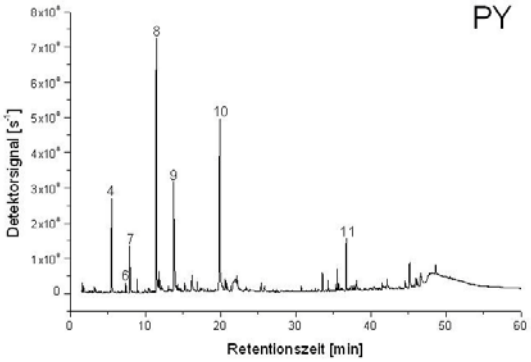
Gelbbeere (AUTh):



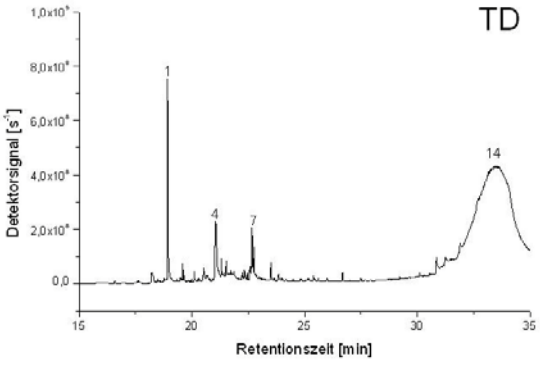


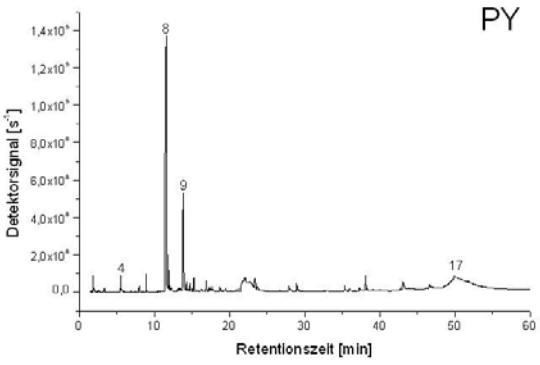
Rhamnetin:





Quercetin:





Auffällig bei der Untersuchung der Gelbbeere ist, dass die Häufung von Anthrachinonverbindungen im Chromatogramm und im Pyrogramm auf einen Anthrachinonfarbstoff schließen lässt, während es sich laut Literatur um einen Flavonfarbstoff handelt. Grund für diesen abweichenden Befund könnten Reaktionen

im Farbmaterial sein, die durch die Untersuchung verursacht werden. Möglich wäre grundsätzlich auch, dass die verwendete Spektrenbibliothek die gefundenen Flavone nicht enthält und deswegen als Anthrachinonverbindungen identifiziert, aber die Ergebnisse der Komponenten sprechen gegen diese Erklärung.

Die Komponenten weisen im Gegensatz zur Gelbbeere mehrere Flavonverbindungen auf, wie es nach den Literaturangaben zu erwarten ist. Darum gibt es nur geringe Ähnlichkeit zwischen Farbstoff und Komponenten, die sich auf häufig vorkommende Substanzen im vorderen Bereich des Pyrogramms beschränken.

Da die gefundenen Anthrachinonverbindungen andere sind als jene im Krapp, ist die Zahl der charakteristischen Peaks mit 6 in der TD und 5 in der Py hoch. Mehrere dieser Peaks weisen Intensität m oder h auf, so ist unter ihnen auch der größte aller Peaks in der TD.

Die Peaks der DS-Py-GC/MS der Gelbbeere und ihrer Komponenten sind in den Tabellen 4.14 und 4.15 aufgelistet.

Tabelle 4.14: Peakmuster der TD der Gelbbeere und ihrer Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Benzoldiol (1)	Dimethoxyphenol (2)	Methoxybenzoldiol (3)	Benzoltriol (4)	[nicht identifiziert] (5)	Acetylnaphthalindiol (6)	[nicht identifiziert] (7)	Hydroxy-dimethyl-benzopyranon (8)	Dihydroxy-methyl-benzopyranon (9)	Dihydroxy-methylanthrachinon (10)	Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (11)	Trihydroxy-methylanthrachinon (12)	Trihydroxy-methoxyflavon (13)	[Flavon-Verbindung **] (14)	Trihyxdroxy-dimethoxyflavon (15)	Trihyxdroxy-dimethoxyflavon (16)	[nicht identifiziert] (17)
Zeit [min]	18,9	19,8	20,8	21,0	22,2	22,4	22,7	23,2	23,2	25,4	27,6	28,5	30,8	31,0	31,3	31,6	32,8
Massen	64 81 110	111 139 154	110 111 140	80 108 126	124 152 180	187 202	137 194	161 190	163 192	254	284	270	300	357 358 359	330 331	330 331	316 372
Gelbbeere (AUTh)		m				m *		h *	g *	m *	m *	h *					
Rhamnetin	m		m		m							g	h		h	m	m
Quercetin	h			g			g							m			

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

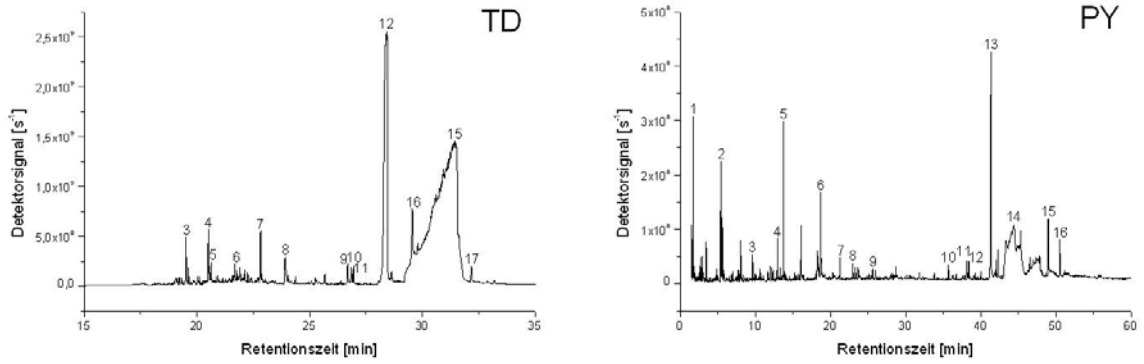
Tabelle 4.15: Peakmuster der Py der Gelbbeere und ihrer Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Furfural + Cyclopentenon (2)	Methylfuraldehyd (3)	Phenol (4)	Methyl-cyclopentandion (5)	o-Kresol (6)	p/m-Kresol (7)	Benzoldiol (8)	Methylbenzoldiol (9)	Methoxybenzoldiol (10)	[nicht identifiziert] (11)	Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (12)	[nicht identifiziert] (13)	Trihydroxy-methylanthrachinon (14)	Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (15)	[nicht identifiziert] (16)	[Flavon-Verbindung **] (17)
Zeit [min]	1,7	2,5	5,0	5,6	6,7	7,5	8,1	11,5	13,9	19,9	36,7	39,6	41,1	41,7	42,8	43,2	48,9
Massen	91 92	53 82 95 96	53 109 110	65 66 94	55 69 112	77 79 107 108	77 107 108	64 81 110	78 123 124	110 111 140	231 260	284	294	270	284	308	316
Gelbbeere (AUTh)	h	h	m	m	g	m	m	g				m *	g *	m *	g *	g *	
Rhamnetin				m		g	g	h	m	m	g						
Quercetin				g				h	m								g

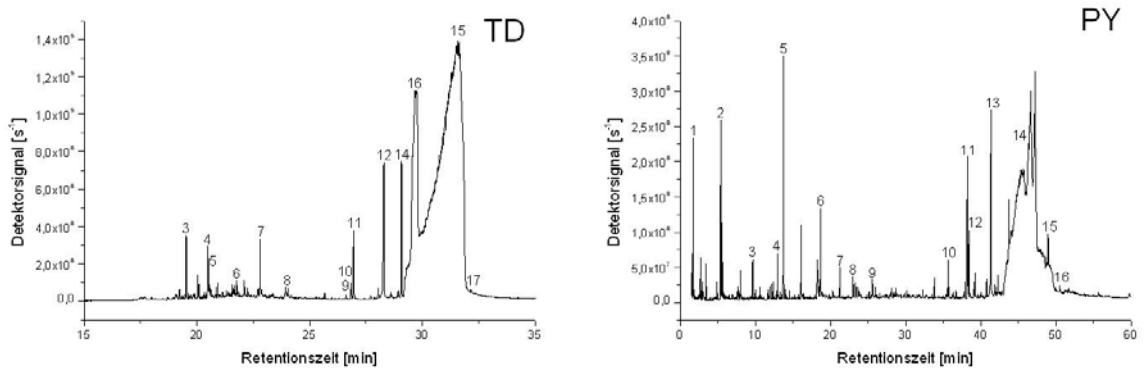
* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

4.2.8. Indigo und Waid

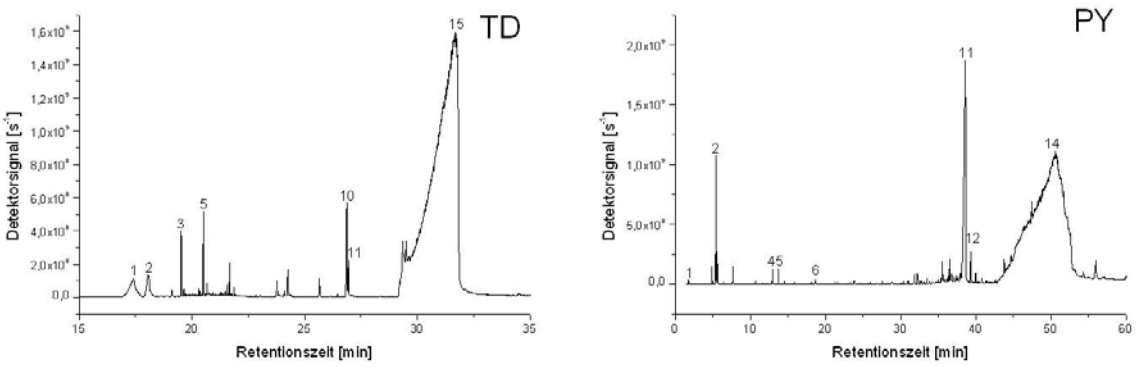
Indigo (TUW):



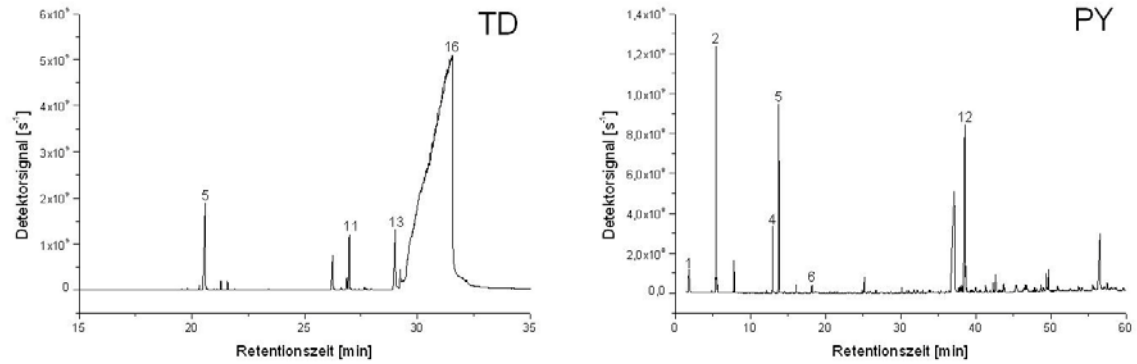
Waid (TUW):



Indigotin:



Indirubin:



Sowohl bei der TD wie auch bei der Py sind die Aufnahmen der beiden Farbstoffe sehr ähnlich, obwohl sie aus verschiedenen Pflanzen gewonnen worden sind. Die markantesten Unterschiede sind das Auftreten von Oktakosan und der deutlich intensivere Indirubinpeak in der TD des Waids.

Die Komponenten laut Literatur wurden in der TD der Farbstoffe intensiv in nicht zersetzter Form gefunden, Indigotin auch in der Py. Mit Anilin, Indol und Dihydroindolon sind die stärksten Peaks der Farbstoffpyrolyse auch in den Pyrogrammen der Komponenten zu finden. Umgekehrt traten in der TD und in der Py auch die maßgeblichen Komponentenpeaks in den Farbmaterialien auf.

Im Vergleich mit den anderen untersuchten Farbstoffen weisen Indigo und Waid 9 bzw. 10 charakteristische Peaks in der TD und 18 in der Py auf, von denen einige die Intensität m oder sogar h erreichen. Diese hohe Zahl resultiert daraus, dass es sich

neben Purpur um die einzigen N-haltigen Farbmaterialien in der Arbeit handelt und Purpur dank Br andere charakteristische Bruchstücke entwickelt.

Tabelle 4.16: Peakmuster der TD von Indigo, Waid und ihren Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Anilin (1)	N-Methylanilin (2)	Indol (3)	Trimethylbenzonitril (4)	Dihydroindolon (5)	Tetradekansäure (6)	Hexadekansäure (7)	Ölsäure (8)	Dokosensäure (9)	Tryptanthrin (10)	Benzimidazo-isochinolin (11)	Phenylimidazo-isoindol (12)	[arom. N-Verbindung] (13)	Oktakosan (14)	Indigotin (15)	Indirubin (16)	Bichinolin (17)
Zeit [min]	17,4	18,1	19,5	20,5	20,5	21,8	22,8	23,9	26,7	26,9	27,0	28,4	29,0	29,1	29,3	29,5	32,2
Massen	66 93	77 106 107	89 90 117	130 145	104 133	185 228	60 73 129 256	55 69 83	55 69 83	192 220 248	218	232	220 262	57 71 85	104 205 262	205 234 262	128 256
Indigo (TUW)			g	g *	g *	g	g	g *	g	g *	g *	h *			h *	g *	g *
Waid (TUW)			g	g *	g *	g	g	g *	g	g *	g *	m *		m *	h *	h *	g *
Indigotin	g	g	g		g					g	g				h		
Indirubin					m						g		g			h	

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden

Tabelle 4.17: Peakmuster der Py von Indigo, Waid und ihren Komponenten

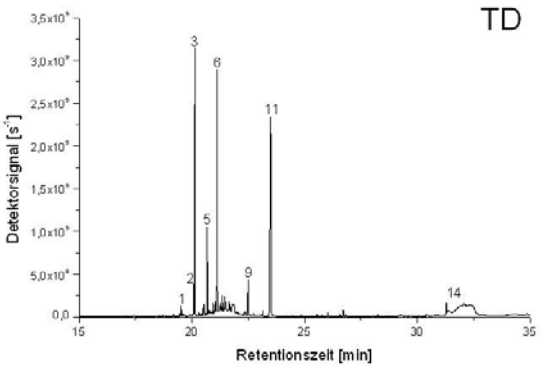
Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Anilin (2)	Benzylnitril (3)	Aminobenzonitril (4)	Indol (5)	Dihydroindolon (6)	Indolcarbonitril ** (7)	Nattostiril ** (8)	Aribin (9)	Benzyliden-dihydroindolon (10)	Tryptanthrin (11)	Benzimidazo-isochinolin (12)	Phenylimidazo-isoindol (13)	Indigotin (14)	Bichinolin (15)	[arom. N-Verbindung] (16)	[nicht identifiziert] (17)
Zeit [min]	1,7	5,4	9,7	12,9	13,8	18,7	21,3	23,0	25,6	35,7	38,2	38,4	41,3	43,5	49,0	50,5	61,0
Massen	91 92	66 93	90 117	91 118	90 117	104 133	115 142	140 169	182 183	220 221	192 220 248	218	231 232	104 205 262	128 256	135 269 270	361
Indigo (TUW)	h	m *	g *	g *	h	m *	g *	g *	g *	g *	g	g *	h *	m *	g *	g *	g *
Waid (TUW)	h	h *	g *	g *	h	m *	g *	g *	g *	g *	m	g *	h *	h *	g *	g *	g *
Indigotin	g	m		g	g	g					h	g		h			
Indirubin	g	h		g	h	g						h					

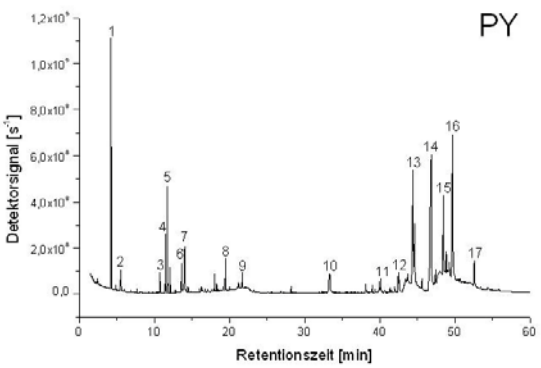
* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

Die Tabellen 4.16 und 4.17 zeigen die bedeutendsten Peaks der DS-Py-GC/MS von Indigo, Waid und ihren Komponenten. Aus Platzgründen sind die kleinsten charakteristischen Farbstoffpeaks nicht berücksichtigt.

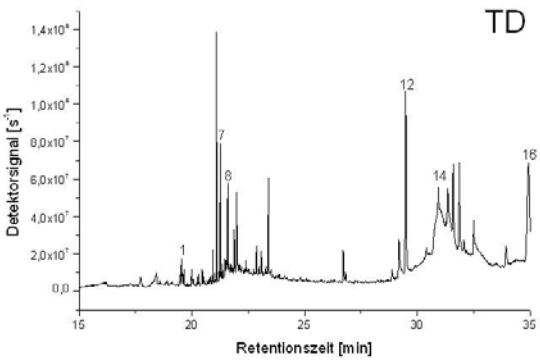
4.2.9. Purpur

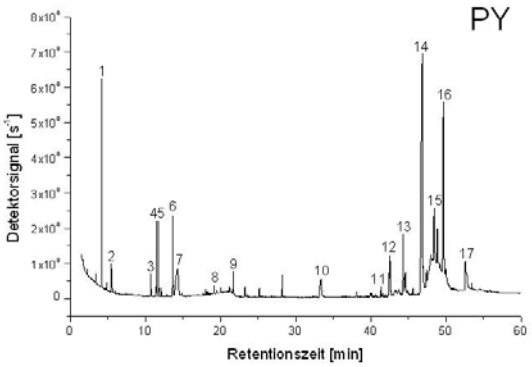
Purpur (KP):



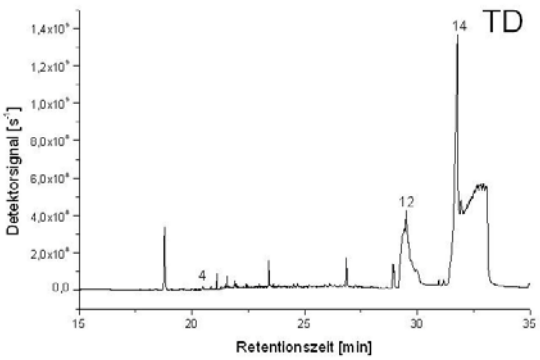


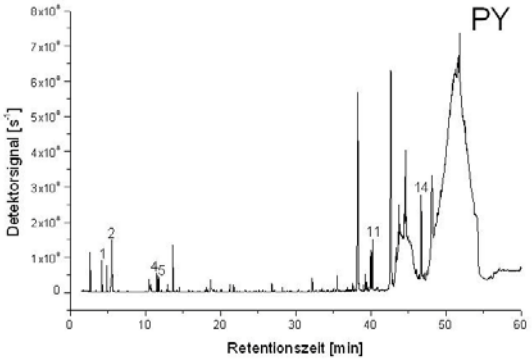
6,6´-Dibromindigotin:



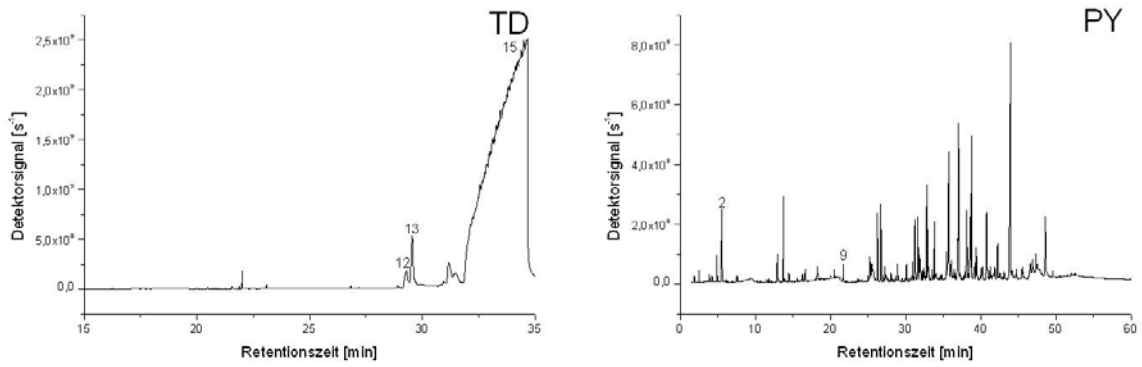


6-Bromindigotin:

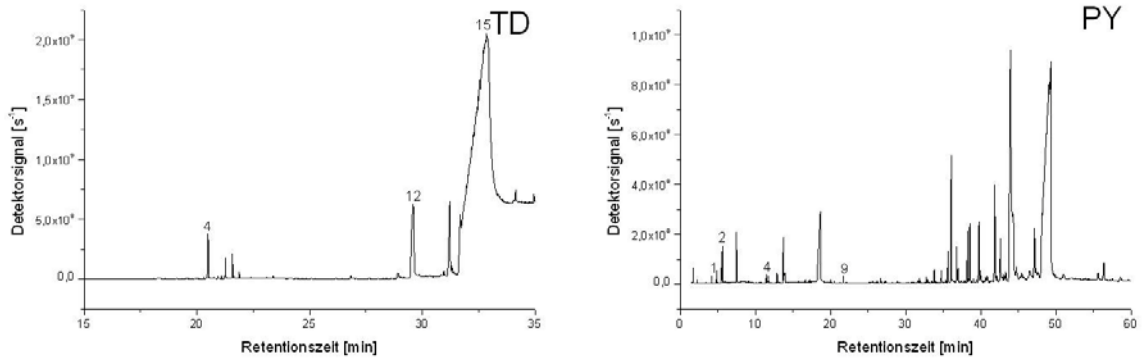




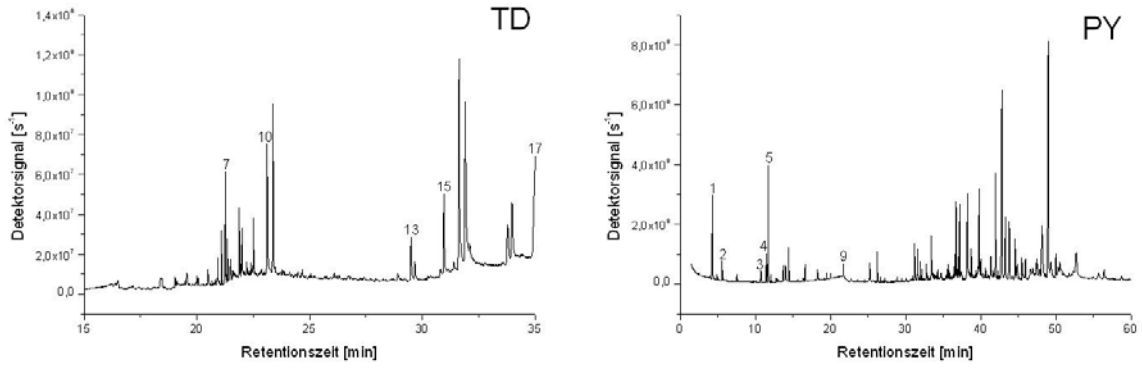
6-Bromindirubin:



6´-Bromindirubin:



6,6´-Dibromindirubin:



Sowohl in der TD wie auch in der Py des Purpurs sind zahlreiche Br-haltige Verbindungen zu erkennen. Dadurch unterscheidet er sich deutlich von Indigo und Waid, obwohl deren Komponenten dieselben Grundstrukturen wie jene des Purpurs besitzen.

In der Py decken sich die stärksten Peaks von Purpur und 6,6´-Dibromindigotin, was für einen großen Anteil von 6,6´-Dibromindigotin am Purpur spricht. Jedoch besteht in der TD nur eine geringe Übereinstimmung, denn die Peaks, die 6,6´-Dibromindigotin bei 21,1 und 23,6 aufweist, stammen von Substanzen ohne Brom, während der Purpur zu denselben Zeiten Peaks von Br-Verbindungen aufweist. Auch wenn bei den anderen untersuchten Purpurkomponenten zahlreiche Br-haltige Substanzen gefunden werden konnten, können diese Komponenten nicht als Purpurbestandteile identifiziert werden, weil lediglich bei 6-Bromindigotin und 6,6´-Dibromindirubin Übereinstimmungen mit dem Purpur zu finden sind, die aber zumeist auch bei 6,6´-Dibromindigotin auftreten.

Da der Purpur das einzige Br-haltige Farbmaterial in der Arbeit darstellt, weist er im Vergleich mit den anderen untersuchten Farbstoffen die hohe Zahl von 8 einzigartigen Peaks in der TD und 20 in der Py auf, von denen einige die Intensität m oder sogar h erreichen.

Tabelle 4.18: Peakmuster der TD des Purpurs und seiner Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Bromanilin (1)	Bromtoluidin (2)	Brom-nitrotoluol (3)	Dihydroindolon (4)	Bromformanilid (5)	Brom-methylchinolin (6)	Bromindol (7)	[arom. N-Br-Verbindung] (8)	Brom-methoxy-chinolin (9)	Bromindoldion (10)	[arom. N-Br-Verbindung] (11)	Indigotin (12)	Indirubin (13)	Bromindigotin (14)	Bromindirubin ** (15)	Dibromindigotin ** (16)	Dibromindirubin ** (17)
Zeit [min]	19,5	20,1	20,1	20,5	20,7	21,1	21,3	21,6	22,5	23,1	23,5	29,3	29,5	31,5	31,6	34,9	35,3
Massen	92 171 173	106 185 187	89 90 198 200	104 133	171 173 199 201	115 221 223	116 195 197	170 197 243	222 224 237 239	170 197 225	222 237 250 265	104 205 262	205 234 262	104 205 340 342	205 340 342	75 420	283 285 420
Purpur (KP)	g *	g *	h *		m *	h *			g *		h *			g *			
6,6´-Dibrom-indigotin	g						m	m				h		m		m	
6-Brom-indigotin				g								m		h			
6-Brom-indirubin												g	g		h		
6´-Brom-indirubin				g								g			h		
6,6´-Dibrom-indirubin							m			m			g		h		h

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

Die wichtigsten Peaks der DS-Py-GC/MS des Purpurs und seiner Komponenten sind den Tabellen 4.18 und 4.19 zu entnehmen. Aus Platzgründen sind die kleinsten charakteristischen Farbstoffpeaks nicht berücksichtigt.

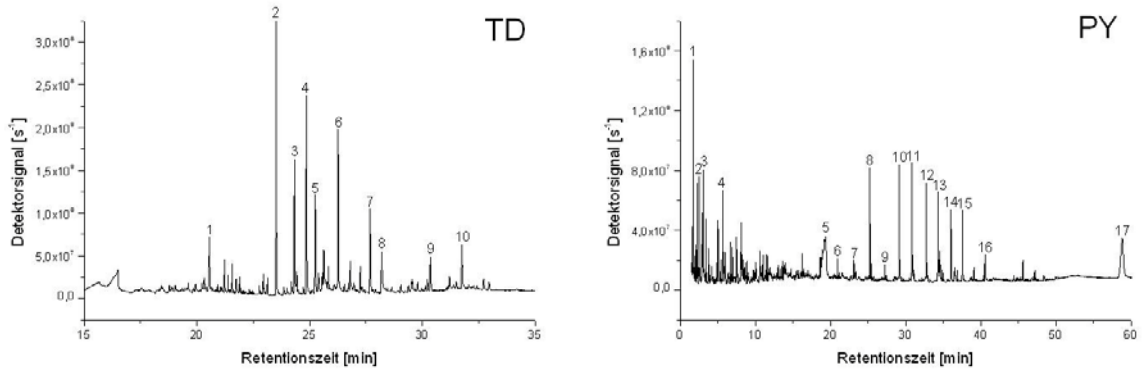
Tabelle 4.19: Peakmuster der Py des Purpurs und seiner Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Brombenzol (1)	Benzonitril (2)	Dibrombenzol (3)	Bromphenyl-isocyanat (4)	Brombenzonitril (5)	Bromphenol (6)	Bromphenyl-acetonitril (7)	Bromnaphthalin (8)	Bromindol (9)	[arom. N-Br-Verbindung] (10)	Brom-indeno-chinoxalinon (11)	[arom. N-Br-Verbindung] (12)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (13)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (14)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (15)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (16)	Dibromindigotin ** (17)
Zeit [min]	4,3	5,6	10,7	11,5	11,7	13,6	14,1	19,5	21,7	33,4	40,2	42,5	44,4	46,8	48,5	49,7	52,6
Massen	77 156 158	76 103	75 155 236	90 197 199	102 181 183	65 93 172 174	116 195 197	127 206 208	116 195 197	182 184 236 238	75 310 312	191 326 328	75 362 390	75 406	392	188 189 376	75 420
Purpur (KP)	h *	g	g *	g *	m *	g *	g *	g *	g *	g *	g *	g *	m *	m *	m *	m *	g *
6,6´-Dibrom-indigotin	h	g	g	m	m	m			g	g		g	g	h	g	h	g
6-Brom-indigotin	g	g		g	g						g			m			
6-Brom-indirubin		g							g								
6´-Brom-indirubin	g	g		g					g								
6,6´-Dibrom-indirubin	m	g	g	g	m				g								

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

4.2.10. Alkanna

Alkanna (AUTh):



Anders als bei der EGA zeigt sich hier keine große Ähnlichkeit mit den Aufnahmen der Färbehölzer und des Färberwaus. Die Alkanna zeichnet sich vielmehr durch eine hohe Anzahl an Alkohol- und Alkenpeaks aus. Erstere sind vornehmlich in der TD zu finden, letztere treten erst in der Py auf. Im Gegensatz zur Cochenille weist die Alkanna eine Alkenreihe auf, die im Pyrogramm auch nach über 30 min markante Peaks hervorbringt. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Massenspektren der verschiedenen Alkohole und Alkene konnte ein großer Teil der Substanzen nur ungefähr bestimmt werden.

Durch die eben beschriebene Besonderheit des Farbstoffs ergibt sich eine hohe Zahl von 5 charakteristischen Peaks in der TD und 6 in der Py, von denen je 2 in der Intensität m oder h auftraten. Ein großer Teil von ihnen konnten ebenfalls nur ungefähr identifiziert werden.

Die Peakmuster der DS-Py-GC/MS der Alkanna sind in den Tabellen 4.20 und 4.21 dargestellt.

Tabelle 4.20: Peakmuster der TD der Alkanna

Substanz (Peaknummer)	Levoglucosan / Allose (1)	Oktadekanol (2)	Dihydroxy-methylpentenyl-naphthochinon ** (3)	[Alkohol] (4)	[nicht identifiziert] (5)	[Alkohol oder Ester] (6)	Tetrakosanol ** (7)	Tetrakosansäure ** (8)	[nicht identifiziert] (9)	[nicht identifiziert] (10)
Zeit [min]	20,6	23,5	24,3	24,9	25,3	26,3	27,7	28,2	30,4	31,8
Massen	60 73	55 57 83 97 111	69 204 272	55 57 83 97	104 105	55 57 83 97	55 57 83 97	57 73 129 368	145 147 396	107 145 213 414
Alkanna (AUTh)	g *	h	m *	h *	g	m	g *	g *	g	g

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

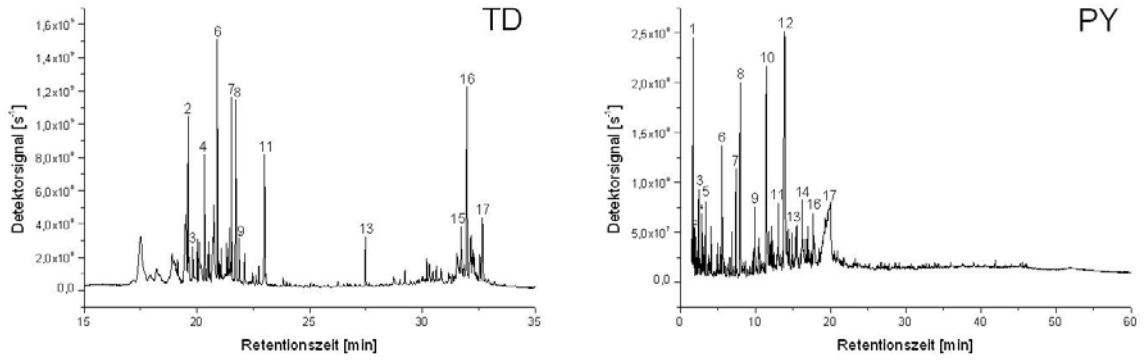
Tabelle 4.21: Peakmuster der Py der Alkanna

Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Furfural + Cyclopentenon (2)	Xylol (3)	Phenol (4)	Levoglucosan / Allose (5)	Hexadecen ** (6)	Heptadecen ** (7)	Oktadecen ** (8)	Nonadecen ** (9)	[Alken] (10)	Heptadekanol / Oktadekanol ** (11)	[Alken] (12)	[Alken] (13)	[Alken] (14)	[Alken oder Alkohol] (15)	[Alken] (16)	[Ester **] (17)
Zeit [min]	1,7	2,5	3,0	5,6	18,7	20,9	23,2	25,2	27,2	29,2	30,8	32,7	34,3	36,0	37,6	40,6	58,8
Massen	91 92	53 82 95 96	91 105 106	65 66 94	60 73	55 57 69 83 97	55 57 69 83 97	55 57 69 83 97	55 57 69 83 97	55 57 69 83 97	55 57 69 83 97	55 57 83 97	55 57 69 83 97	55 57 83 97	55 57 83 97	55 57 83 97	57 369
Alkanna (AUTh)	h	m	m	m	g	g	g	m	g	m	m	m *	m *	g *	g *	g *	g *

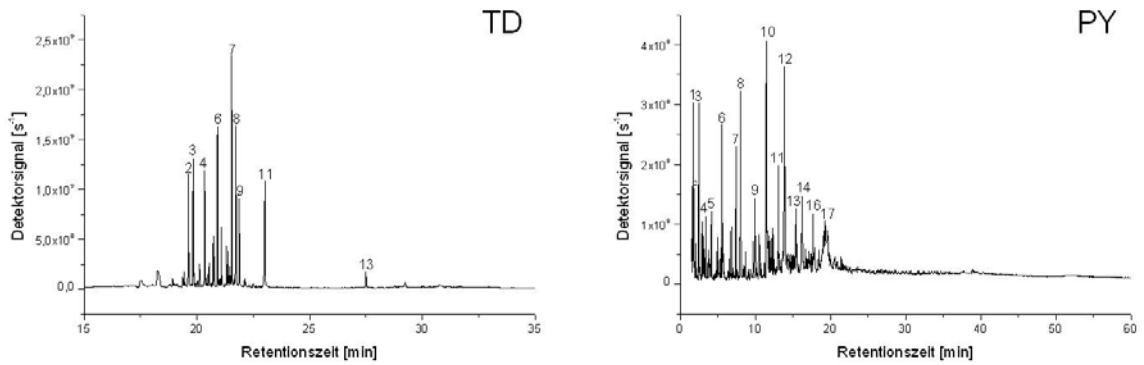
* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

4.2.11. Rotholz

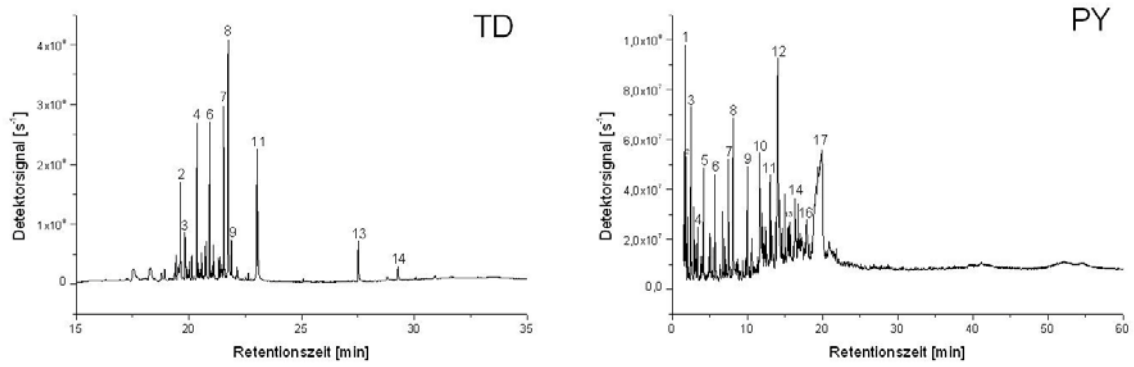
Rotholz (TUW):



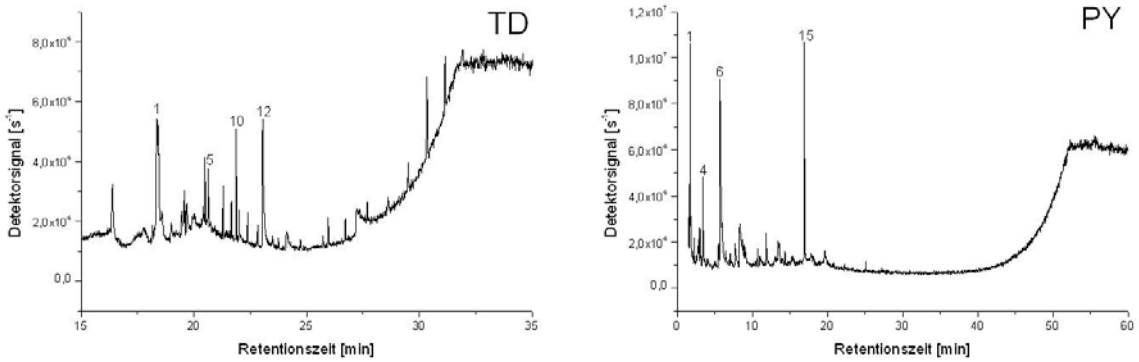
Rotholz (KP):



Rotholz (AUTh):



Brazilein:



Die Rotholzproben unterscheiden sich nur im hinteren Bereich der TD deutlich voneinander, wo das Rotholz von der Wiesner-Sammlung zusätzliche Peaks aufweist. An anderen Stellen bestehen die Unterschiede in leichten Abweichungen in den Peakintensitäten.

Brazilein stimmt mit den Hölzern nur geringfügig überein, nämlich bei den unspezifischen Pyrolysepeaks Toluol und Phenol. Das Detektorsignal dieser Farbstoffkomponente ist sehr gering, sodass das von der Trennsäule stammende Detektorsignal sowohl am Ende der TD wie auch am Ende der Py dieselbe Größenordnung aufweist wie die Probenpeaks.

Zwischen Blauholz und Rotholz kann keine klare Unterscheidung getroffen werden, sie können allerdings von den anderen untersuchten Farbmaterialien durch jeweils 3 „charakteristische“ Peaks in der TD und in der Py abgegrenzt werden.

Die Tabellen 4.22 und 4.23 zeigen die bedeutendsten Peaks der DS-Py-GC/MS von den Rothölzern und Brazilein.

Tabelle 4.22: Peakmuster der TD von den Rothölzern und Brazilein

Substanz (Peaknummer)	Methoxyphenol (1)	Methoxy-vinylphenol (2)	Dimethoxyphenol (3)	Methoxy-propenylphenol (4)	Bis(dimethylethyl)-methylphenol (5)	Dimethoxy-acetophenon (6)	Allyl-dimethoxy-phenol (7)	Hydroxy-methoxy-zimtaldehyd (8)	Desaspidinol ** (9)	[nicht identifiziert] (10)	Dimethoxy-hydroxy-zimtaldehyd (11)	Anthrachinon (12)	[nicht identifiziert] (13)	[nicht identifiziert] (14)	[Alken oder Alkohol] (15)	[Alken oder Alkohol] (16)	[Alken oder Alkohol] (17)
Zeit [min]	18,2	19,6	19,8	20,4	20,7	20,9	21,6	21,7	21,9	21,9	23,0	23,1	27,5	29,3	31,7	32,0	32,7
Massen	81 109 124	77 107 135 150	111 139 154	77 103 149 164	205 220	137 168 180	91 119 194	77 135 178	167 210	253 331 346	137 165 208	152 180 208	272	302	55 57 396 414	55 57 393 408	55 57 407 422
Rotholz (TUW)		m	g	m		h	h *	h *	g		m *		g		g	h	g
Rotholz (KP)		m	m	m		h	h *	m *	g		m *		g				
Rotholz (AUTh)		g	g	m		m	h *	h *	g		m *		g	g			
Brazilein	g				g					g		g					

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

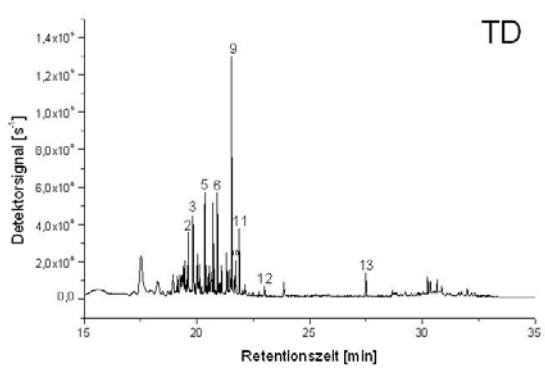
Tabelle 4.23: Peakmuster der Py von den Rothölzern und Brazilein

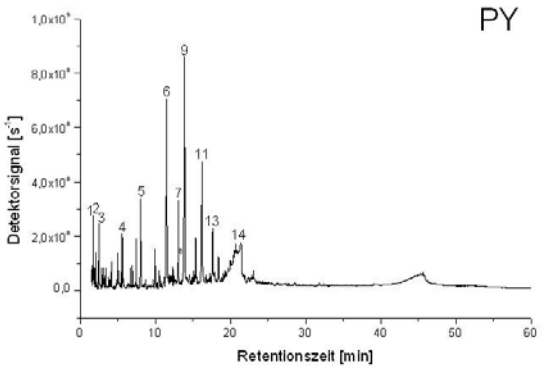
Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Propanal (2)	Furfural + Cyclopentenon (3)	Styrol (4)	Cyclopentadion (5)	Phenol (6)	o-Kresol (7)	p/m-Kresol (8)	Dimethylphenol (9)	Benzoldiol (10)	Methylbenzoldiol (11)	Methylbenzoldiol (12)	Dimethylbenzoldiol (13)	Ethylbenzoldiol (14)	Zimtaldehyd (15)	[nicht identifiziert] (16)	Levoglucosan / Allose (17)
Zeit [min]	1,7	1,8	2,5	3,4	4,2	5,6	7,5	8,1	9,9	11,5	13,1	13,9	15,4	16,2	16,9	17,7	18,7
Massen	91 92	57 58	53 82 95 96	77 78 103 104	55 98	65 66 94	77 79 107 108	77 107 108	107 121 122	64 81 110	78 123 124	78 123 124	123 138	123 138	78 103 131 132	89 136 137	60 73
Rotholz (TUW)	h	g *	m	g	g	m	m	h	g	h	g	h *	g	g *		g	g
Rotholz (KP)	h	m *	h	g	g	h	m	h	m	h	m	h *	g	g *		g	g
Rotholz (AUTh)	h	h *	h	g	m	m	m	h	m	m	g	h *	g	g *		g	m
Brazilein	h			g		h									h		

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden

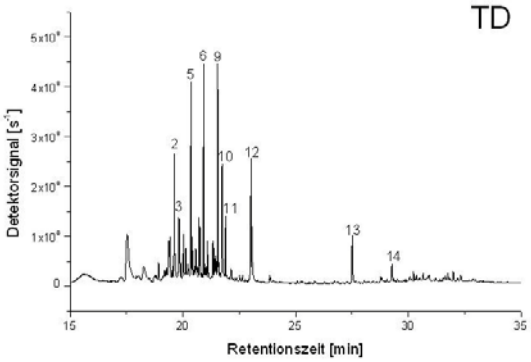
4.2.12. Blauholz

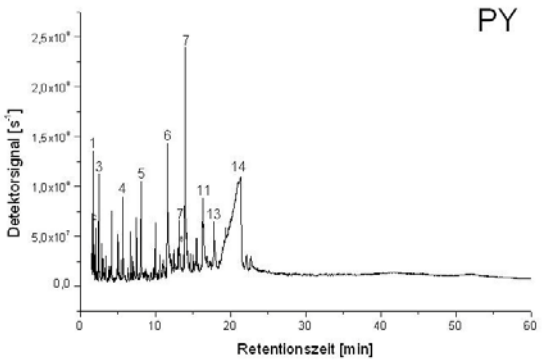
Blauholz (KP):



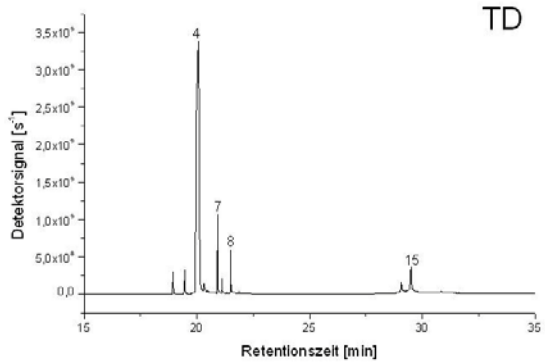


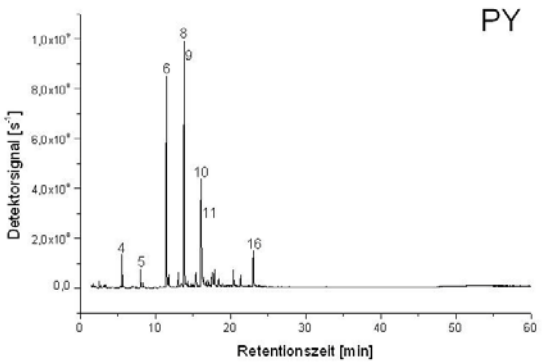
Blauholz (AUTh):



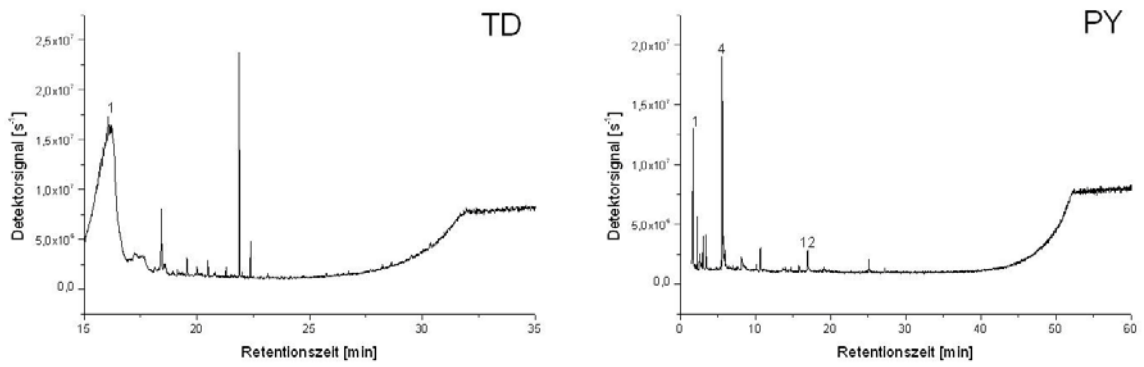


Hämatoxylin:

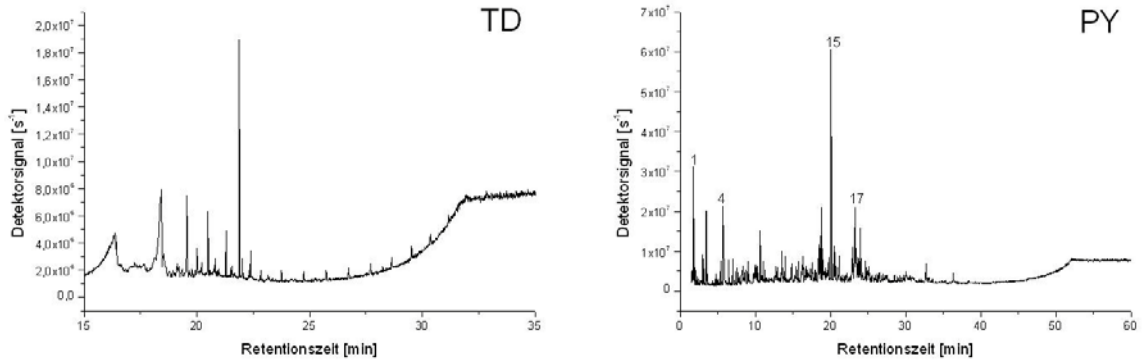




Hämatein:



Ellagsäure:



Die Peakmuster der Blauholzproben verschiedener Herkunft stimmen im Großen und Ganzen überein. Alle markanten Peaks eines Farbmaterials werden auch im anderen gefunden, lediglich die Intensitäten mancher Peaks ändern sich um eine Stufe.

Deutliche Unterschiede bestehen dagegen zwischen den Farbstoffen und ihren Komponenten. Einzig bei Hämatoxylin entstehen wie bei den Farbstoffen bei der Py einige Benzoldiole, weitere Übereinstimmungen betreffen nur kleinste bei nahezu allen Proben vorkommende Bruchstücke.

Die Färbehölzer weisen in der TD und in der Py jeweils 3 „charakteristische“ Peaks auf, es gibt jedoch keine Peaks, die eine klare Abgrenzung zwischen Blauholz und Rotholz ermöglichen.

Die Peakmuster der DS-Py-GC/MS der Blauhölzer und ihrer Komponenten sind in den Tabellen 4.24 und 4.25 dargestellt.

Tabelle 4.24: Peakmuster der TD der Blauhölzer und ihrer Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Xylol ** (1)	Methoxy-vinylphenol (2)	Dimethoxyphenol (3)	Benzoltriol (4)	Methoxy-propenylphenol (5)	Dimethoxy-acetophenon (6)	[ähnlich Chromanol] (7)	Methylzimtsäure (8)	Allyl-dimethoxy-phenol (9)	Hydroxy-methoxy-zimtaldehyd (10)	Desaspidinol ** (11)	Dihydroxy-methoxy-zimtaldehyd (12)	[nicht identifiziert] (13)	[nicht identifiziert] (14)	[nicht identifiziert] (15)
Zeit [min]	16,0	19,6	19,8	20,1	20,4	20,9	20,9	21,5	21,6	21,7	21,9	23,0	27,5	29,3	29,5
Massen	91 105 106	77 107 135 150	111 139 154	80 108 126	77 103 149 164	137 168 180	131 149 150	115 144 162	91 119 194	77 135 178	167 210	137 165 208	272	302	271 296
Blauholz (KP)		g	m		m	m			h *	g *	g	g *	g		
Blauholz (AUTh)		m	g		h	h			h *	m *	g	m *	g	g	
Hämatoxylin				h			g	g							g
Hämatein	h														
Ellagsäure															

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden ** nicht eindeutig identifizierbar

Tabelle 4.25: Peakmuster der Py der Blauhölzer und ihrer Komponenten

Substanz (Peaknummer)	Toluol (1)	Propanal (2)	Furfural + Cyclopentenon (3)	Phenol (4)	p/m-Kresol (5)	Benzoldiol (6)	Methylbenzoldiol (7)	Benzoldiol (8)	Methylbenzoldiol (9)	Benzoltriol (10)	Ethylbenzoldiol (11)	Zimtaldehyd (12)	[nicht identifiziert] (13)	Levoglucosan / Allose (14)	Trimethylnaphthalin (15)	Methylzimtsäure (16)	Tetramethyl-naphthalin (17)
Zeit [min]	1,7	1,8	2,5	5,6	8,1	11,5	13,1	13,9	13,9	16,1	16,2	16,9	17,7	18,7	20,1	23,0	23,3
Massen	91 92	57 58	53 82 95 96	65 66 94	77 107 108	64 81 110	78 123 124	64 81 110	78 123 124	80 108 126	123 138	78 103 131 132	89 136 137	60 73	155 170	115 144 162	169 184
Blauholz (KP)	m	m *	g	g	m	h	m	g	h *		m *		g	g			
Blauholz (AUTh)	m	g *	m	m	m	m	g	g	h *		m *		g	m			
Hämatoxylin				g	g	h		h	h	m	g					g	
Hämatein	h			h								g					
Ellagsäure	h			m											h		m

* in keinem anderen Naturfarbstoff gefunden

4.3. DS-Py-GC/MS-Bestimmung von 12 organischen Farbstoffen direkt auf Schafwolle

Zum Nachweis der Farbstoffe auf Schafwolle wurden für die TD und für die Py die in der Tabelle 3.15 aufgelisteten SIM-Programme erstellt, mit denen zum Nachweis des jeweils gesuchten Farbstoffs gezielt die wichtigsten Massen ausgewählter Substanzen zu den zu erwartenden Retentionszeiten gemessen wurden. Dazu wurden von jedem Farbstoff jene Peaks gesucht, die für die Bestimmung des Farbstoffs auf dem Trägermaterial besonders geeignet erschienen, die aber nicht unbedingt nur in diesem einen Farbstoff auftreten durften und auch nicht unbedingt die höchste Intensität aufzuweisen hatten, denn vor allem in den Pyrolyseprogrammen konnten bisweilen die größten Peaks der Farbmaterialien nicht berücksichtigt werden, weil auch die Schafwolle im TIC-Modus diese Peaks aufwies. Mitunter wurde die Suche nach einem großen Peak auf eher unbedeutende, fallweise nicht in Kapitel 4.2 genannte Substanzen mit einer ähnlichen Retentionszeit ausgedehnt, sofern sich im betreffenden Bereich keine geeignetere Substanz befand.

Zu Beginn der nachfolgenden Erläuterungen stehen jeweils die Chromatogramme der TD (links) und die Pyrogramme der Py (rechts) der gefärbten sowie der ungefärbten Proben. Danach werden die gesuchten Peaks durch Angabe der Substanzen und der Retentionszeit beschrieben und die Aufnahmen der gefärbten Stoffe mit denen der ungefärbten verglichen.

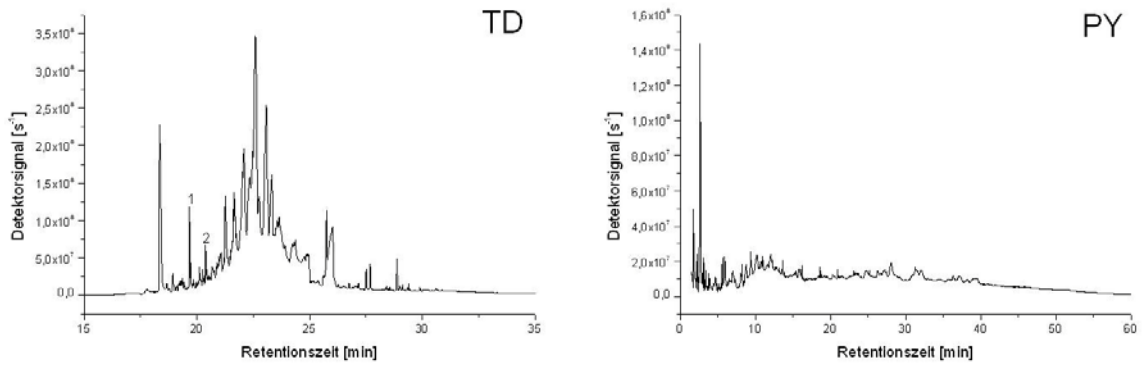
Zur Charakterisierung der gefundenen Peaks dienen folgende Daten:

- Substanzname (wenn Identifizierung möglich ist)
- Retentionszeit
- wichtigste Massen im Massenspektrum
- Intensität (in 3 Stufen: h = hoch, m = mittel, g = gering)

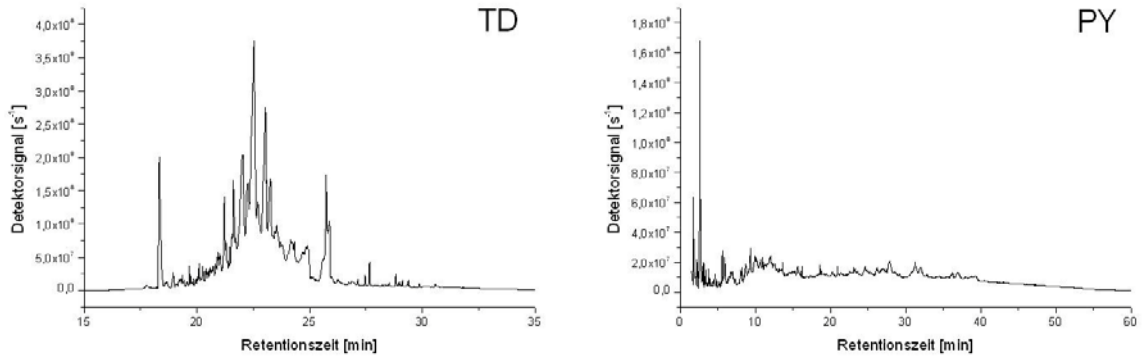
Nicht nachgewiesene Peaks sind mit n gekennzeichnet.

4.3.1. Krapp

mit Krapp gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Der Krapp wurde über Methoxy-vinylphenol (19,6), Methoxy-propenylphenol (20,4), Hexadekanol (22,3), Oktadekanol (23,5), Pentakosanon (27,8), Heptakosanon (29,2) und 2 nicht identifizierte Substanzen bei 32,2 und 34,0 in der TD sowie Undecen (8,3), Dodecen (11,0), Tetradecen (16,2), Pentadecen (18,6), Hexadecen (20,9), Oktadecen (25,2) und 2 Alkohole bei 27,0 und 30,8 in der Py nachgewiesen.

Von den gesuchten Substanzen wurden bei der TD der gefärbten Schafwolle Methoxy-vinylphenol und Methoxy-propenylphenol im Gegensatz zur ungefärbten Wolle gefunden. Bei der Py traten keine zusätzlichen Peaks auf. Die Tabellen 4.26 und 4.27 stellen den Nachweis des Krapps dar.

Tabelle 4.26: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Krapp hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Methoxy-vinylphenol (1)	Methoxy-propenylphenol (2)	Hexadekanol (3)	Oktadekanol (4)	Pentakosanon ** (5)	Heptakosanon (6)	[nicht identifiziert] (7)	[nicht identifiziert] (8)
Zeit [min]	19,6	20,4	22,3	23,5	27,8	29,2	32,2	34,0
Massen	77 107 135 150	77 103 149 164	55 69 83 97 111	55 83 97 111	59 71 85 96 366	59 71 85 96 394	177 194 418	177 194 446
Krapp auf Wolle	m	g	n	n	n	n	n	n

** nicht eindeutig identifizierbar

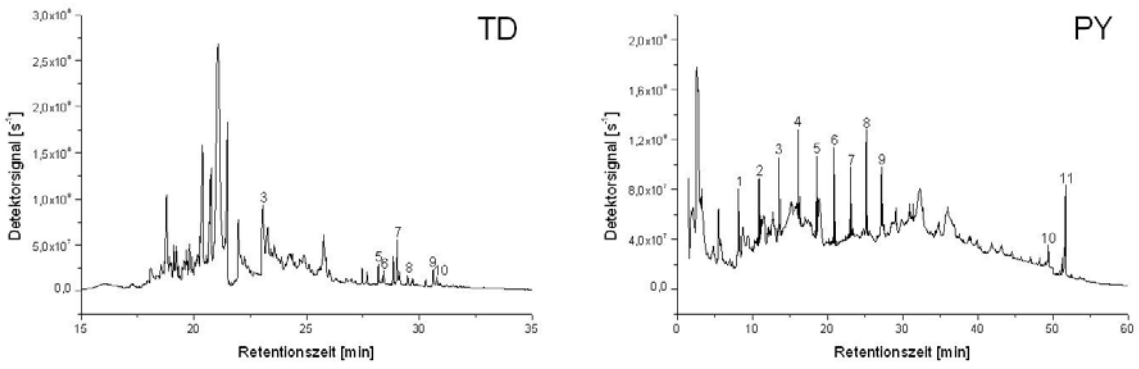
Tabelle 4.27: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Krapp hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Undecen (1)	Dodecen (2)	Tetradecen ** (3)	Pentadecen ** (4)	Hexadecen ** (5)	Oktadecen ** (6)	[Alkohol] (7)	Heptadekanol / Oktadekanol ** (8)
Zeit [min]	8,3	11,0	16,2	18,6	20,9	25,2	27,0	30,8
Massen	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97	55 57 83 97	55 57 83 97	55 57 83 97 111	55 57 83 97
Krapp auf Wolle	n	n	n	n	n	n	n	n

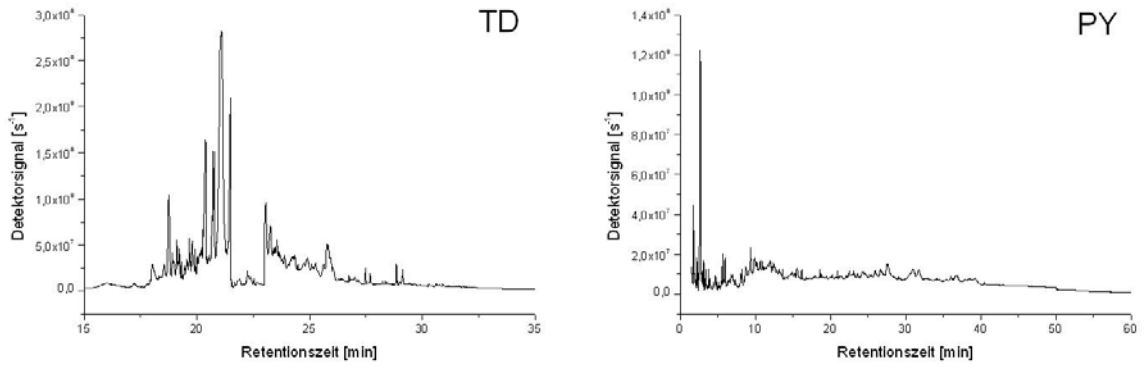
** nicht eindeutig identifizierbar

4.3.2. Cochenille

mit Cochenille gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Die Bestimmung der Cochenille zielte auf Dodecensäure (21,0), Tetradekansäure (22,0), Oktadekadiensäure (23,9) und Nonakosan (29,0) in der TD sowie Tetradecen (16,2), Pentadecen (18,6), Hexadecen (20,9), Heptadecen (23,2), Oktadecen (25,2), Nonadecen (27,2) und 2 nicht identifizierte Substanzen bei 49,3 bzw. 51,6 in der Py ab.

Die TD der gefärbten Schafwolle brachte Nonakosan und 6 nicht gesuchte unbekannte Substanzen als zusätzliche Peaks im Vergleich zur ungefärbten Schafwolle hervor. Bei der Py traten alle gesuchten Substanzen sowie die nicht gesuchten Undecen, Dodecen und Tridecen zusätzlich auf. Die Ergebnisse des Cochenillenachweises sind den Tabellen 4.28 und 4.29 zu entnehmen.

Tabelle 4.28: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Cochenille hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Dodecensäure (1)	Tetradekansäure (2)	[nicht identifiziert] (3)	Oktadekadien-säure ** (4)	[nicht identifiziert] (5)	[nicht identifiziert] (6)	Nonakosan (7)	[nicht identifiziert] (8)	[nicht identifiziert] (9)	[nicht identifiziert] (10)
Zeit [min]	21,0	22,0	23,1	23,9	28,1	28,4	29,0	29,5	30,6	30,8
Massen	55 57 83	60 73 129 185 228	55	55 67 81 95 109	57 71 85	57 71 85	57 71 85	57 71 85	57 71 85	57 71 85
Cochenille auf Wolle	n	n	g	n	g	g	g	g	g	g

** nicht eindeutig identifizierbar

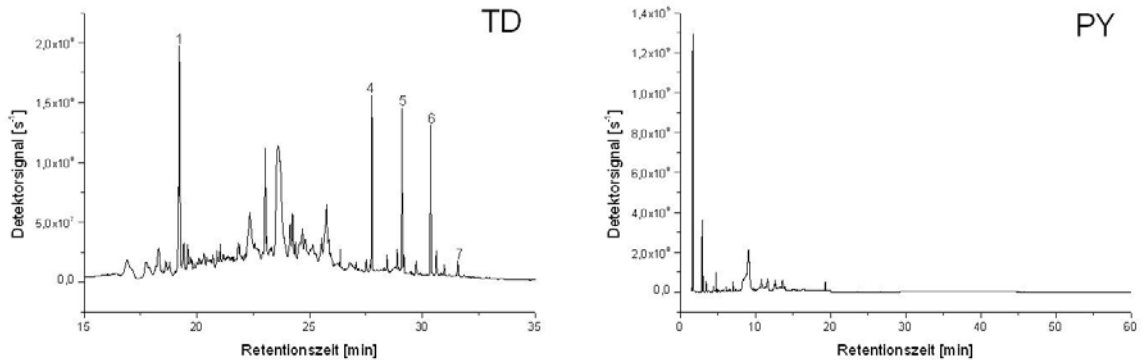
Tabelle 4.29: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Cochenille hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Undecen (1)	Dodecen ** (2)	Tridecen ** (3)	Tetradecen ** (4)	Pentadecen ** (5)	Hexadecen ** (6)	Heptadecen ** (7)	Oktadecen ** (8)	Nonadecen ** (9)	[nicht identifiziert] (10)	[nicht identifiziert] (11)
Zeit [min]	8,2	10,9	13,6	16,1	18,6	20,9	23,1	25,2	27,2	49,4	51,7
Massen	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 195 295	57 71 223 295 377
Cochenille auf Wolle	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m	m

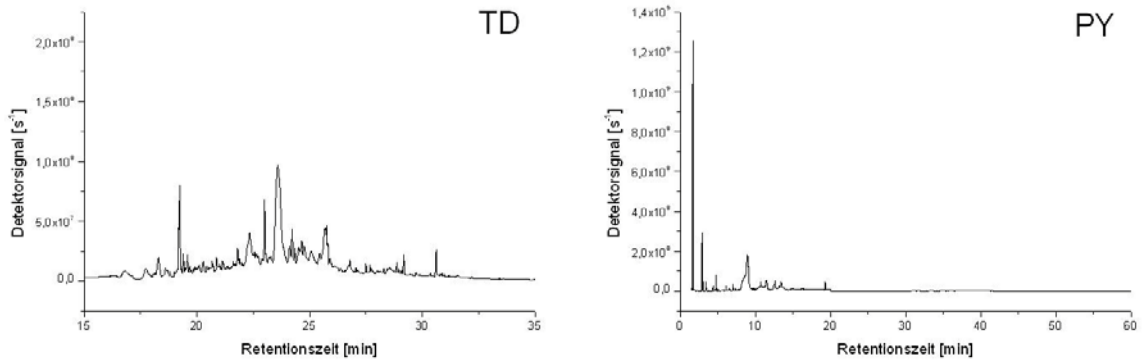
** nicht eindeutig identifizierbar

4.3.3. Saflor

mit Saflor gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Der Saflor wurde mit Cumaran (19,1), Hexadekansäure (22,8), Oktadekadiensäure (23,9), Heptakosan (27,7), Oktakosan (29,0) und Tetratriakontan (30,3) in der TD

sowie Ethylphenol (10,5), Cumaran (11,9) und Hexadekansäure (28,8) in der Py gesucht.

Heptakosan, Oktakosan und Tetratriakontan bildeten bei der TD der gefärbten Schafwolle neue Peaks, Cumaran könnte dafür verantwortlich sein, dass der Peak bei 19,2 in der gefärbten Probe intensiver auftritt als in der ungefärbten. Weiters konnte eine nicht gesuchte unbekannte Substanz bei 31,6 gefunden werden. Im Pyrogramm sind keine zusätzlichen Peaks zu sehen. Die Ergebnisse der Messungen mit dem Saflor sind in den Tabellen 4.30 und 4.31 aufgelistet.

Tabelle 4.30: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Saflor hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Cumaran ** (1)	Hexadekansäure (2)	Oktadekatrien-säure ** (3)	Heptakosan ** (4)	Oktakosan ** (5)	Tetratriakontan ** (6)	[nicht identifiziert] (7)
Zeit [min]	19,2	22,8	23,9	27,8	29,1	30,4	31,6
Massen	91 120	60 73 256	79 108	57 71 85 99 113	57 71 85 99 113	57 71 85 99 113	57 71 85 99 113
Saflor auf Wolle	?	n	n	h	h	m	g

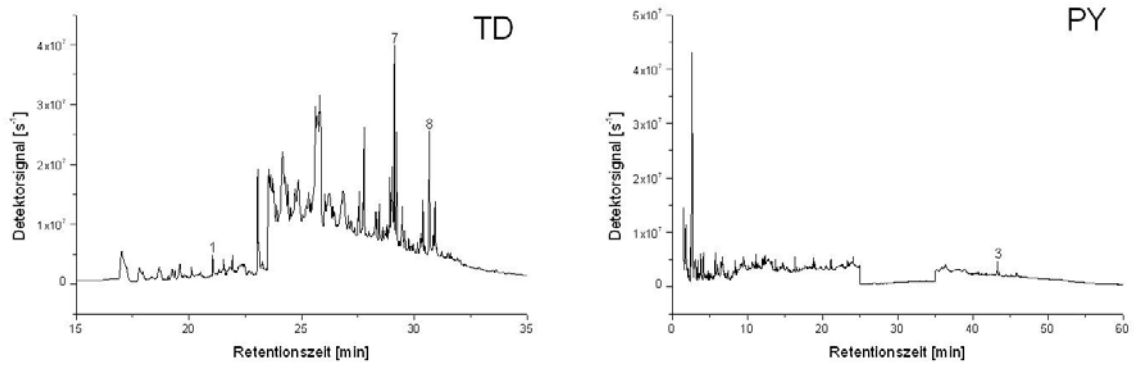
** nicht eindeutig identifizierbar

Tabelle 4.31: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Saflor hinweisen

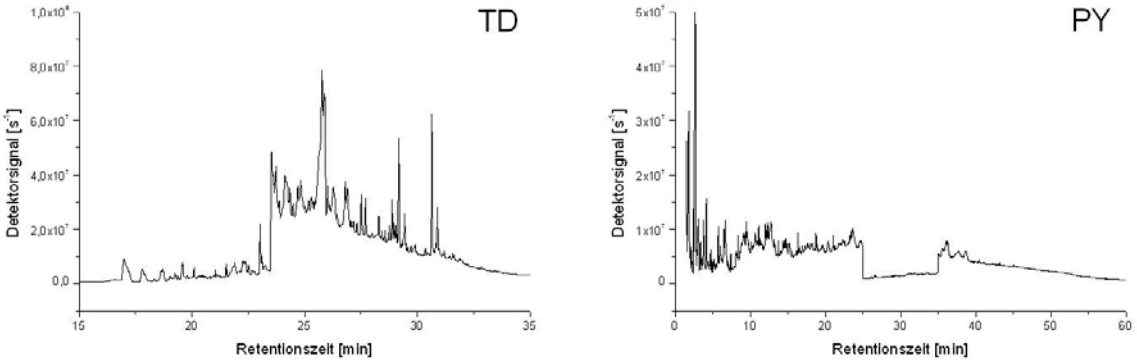
Substanz (Peaknummer)	Ethylphenol (1)	Cumaran (2)	Hexadekansäure (3)
Zeit [min]	10,5	11,9	28,8
Massen	77 107 122	91 120	60 73 129 213 256
Saflor auf Wolle	n	n	n

4.3.4. Safran

mit Safran gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Der Nachweis des Safrans wurde über Dodekansäure (20,9) Hexadekansäure (22,8), Oktadekadiensäure (23,9), Oktadekatriensäure (23,9), Heptakosan (27,7), Oktakosan (29,0) und 2 nicht identifizierte Substanzen bei 28,9 bzw. 30,2 in der TD sowie Hexadekansäure (28,8), Hexakosen (43,1) und eine nicht identifizierte Substanz bei 24,0 in der Py versucht.

Bei der TD der gefärbten Schafwolle wurden davon Dodekansäure, Oktakosan und eine nicht identifizierte Substanz, bei der Py Hexakosen gefunden. Die Ergebnisse der Messungen zur Safranfärbung sind in den Tabellen 4.32 und 4.33 dargestellt.

Tabelle 4.32: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Safran hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Dodekansäure (1)	Hexadekansäure (2)	Oktadekadien-säure ** (3)	Oktadekatrien-säure ** (4)	Heptakosan ** (5)	[Alken oder Alkohol] (6)	Oktakosan ** (7)	[Alken **] (8)
Zeit [min]	21,1	22,8	23,9	23,9	27,7	28,9	29,1	30,4
Massen	60 73 129	60 73 129	55 67 81 95	55 67 79	57 71 85	55 57 69 83 97	57 71 85	55 57 69 83 97
Safran auf Wolle	g	n	n	n	n	n	h	g

** nicht eindeutig identifizierbar

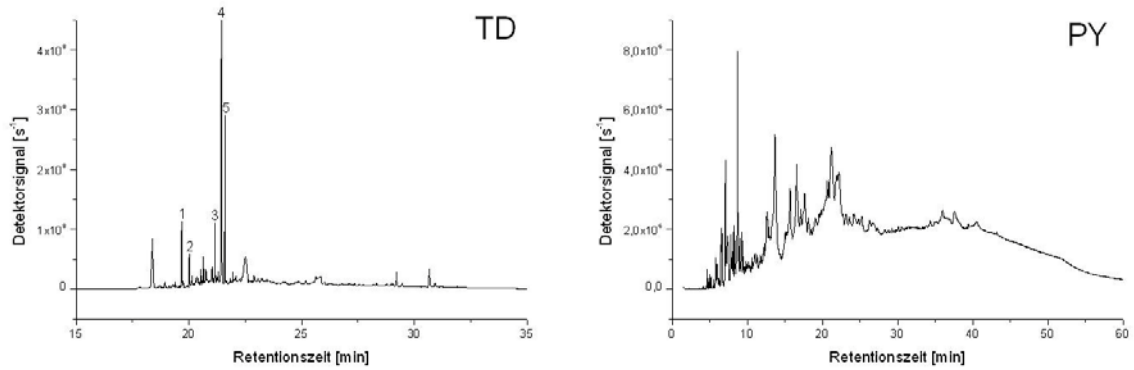
Tabelle 4.33: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Safran hinweisen

Substanz (Peaknummer)	[nicht identifiziert] (1)	Hexadekansäure (2)	Hexakosen ** (3)
Zeit [min]	24,0	28,8	43,3
Massen	55 56 57 69 111	60 73 129 213 256	57 83 97
Safran auf Wolle	n	n	g

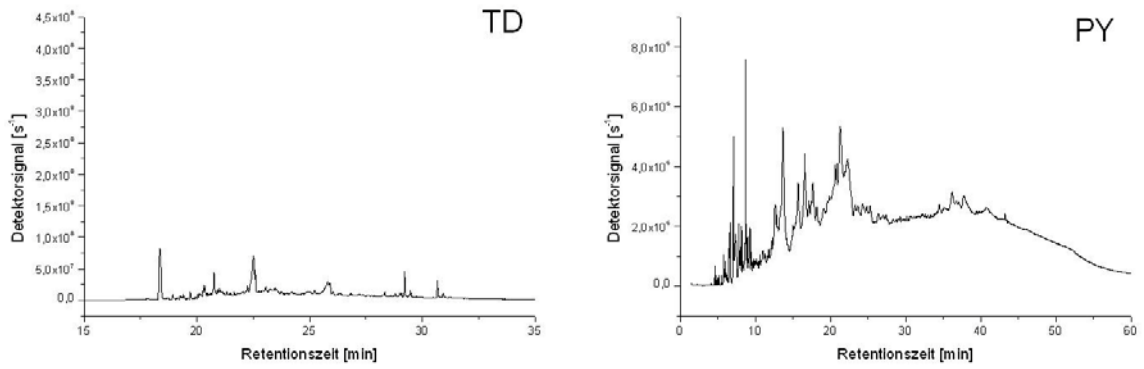
** nicht eindeutig identifizierbar

4.3.5. Kurkuma

mit Kurkuma gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Die Bestimmung der Kurkuma erfolgte mit Methoxy-vinylphenol (19,6), (Methoxy-methylethyl)-methylbenzol (21,1), Ar-Tumeron (21,4) und Curlon (21,6) in der TD sowie mit einer nicht identifizierten Substanz bei 18,4 in der Py.

Bei der TD tauchten alle gesuchten Substanzen der gefärbten Schafwolle auf. Außerdem konnte eine nicht gesuchte unbekannte Substanz bei 20,0 zusätzlich zu den Peaks der ungefärbten Probe gefunden werden. Bei der Py traten durch die Färbung keine zusätzlichen Peaks auf. Der Kurkumanachweis ist in den Tabellen 4.34 und 4.35 zusammengefasst.

Tabelle 4.34: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Kurkuma hinweisen

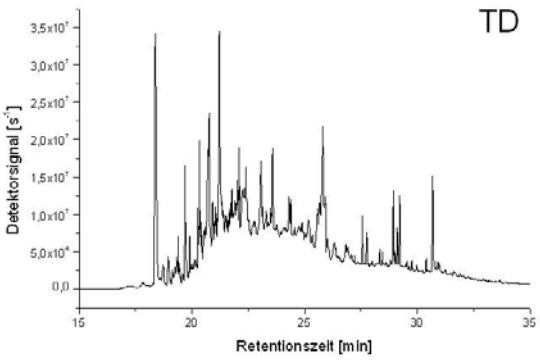
Substanz (Peaknummer)	Methoxy-vinylphenol (1)	[nicht identifiziert] (2)	(Methoxy-methylethyl)-methylbenzol (3)	Ar-Tumeron (4)	Curlon (5)
Zeit [min]	19,7	20,0	21,2	21,4	21,6
Massen	77 107 135 150	105 119	119 132	119	83 105 120
Kurkuma auf Wolle	g	g	g	h	m

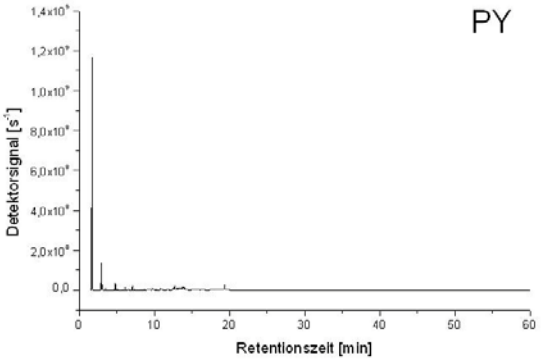
Tabelle 4.35: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Kurkuma hinweisen

Substanz (Peaknummer)	[arom.] (1)
Zeit [min]	18,4
Massen	119 132 202
Kurkuma auf Wolle	n

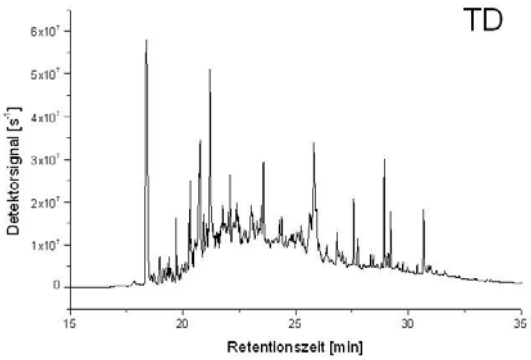
4.3.6. Färberwau

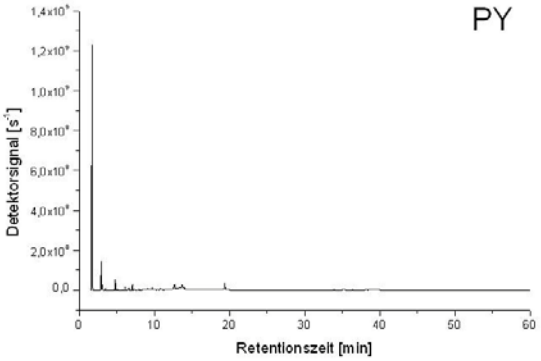
mit Färberwau gefärbte Schafwolle:





ungefärbte Schafwolle:





Der Färberwau wurde über Methoxy-vinylphenol (19,6), Dimethoxyphenol (19,8), Isopropoxy-methoxyphenylpropanon (20,8), Hexadekansäure (22,8), Nonakosan (29,0) und 2 nicht identifzierte Substanzen bei 22,0 bzw. 27,5 in der TD sowie Naphthalin (10,6), Cumaran (12,0), Hexadekansäure (28,8) und eine nicht identifizierte Substanz bei 45,6 in der Py bestimmt.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Nachweisversuchen konnte für Färberwau weder bei TD noch bei Py ein Unterschied zwischen gefärbter und ungefärbter Textilie festgestellt werden. Der nicht gelungene Nachweis des Färberwaus ist in den Tabellen 4.36 und 4.37 dargestellt.

Tabelle 4.36: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Färberwau hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Methoxy-vinylphenol (1)	Dimethoxyphenol (2)	Isopropoxy-methoxy-phenylpropanon ** (3)	[nicht identifiziert] (4)	Hexadekansäure (5)	[nicht identifiziert] (6)	Nonakosan (7)
Zeit [min]	19,6	19,8	20,8	22,0	22,8	27,5	29,0
Massen	107 135 150	139 154	137	79 107	60 73 129 256	272	57 71 85
Färberwau auf Wolle	n	n	n	n	n	n	n

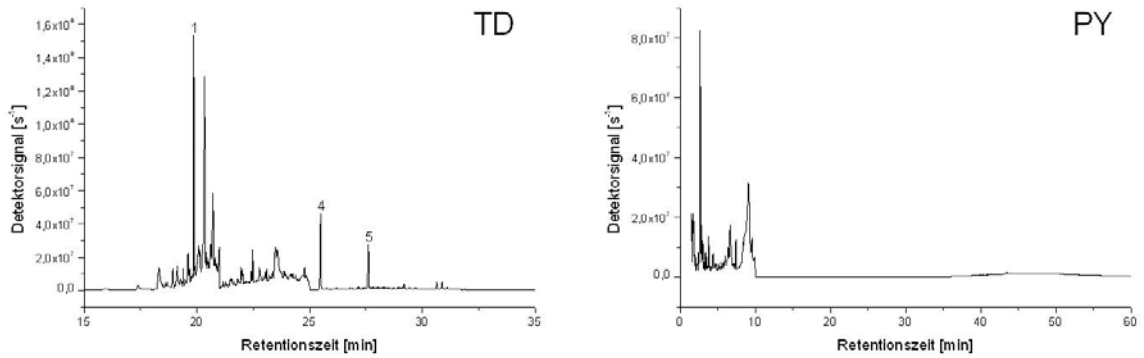
** nicht eindeutig identifizierbar

Tabelle 4.37: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Färberwau hinweisen

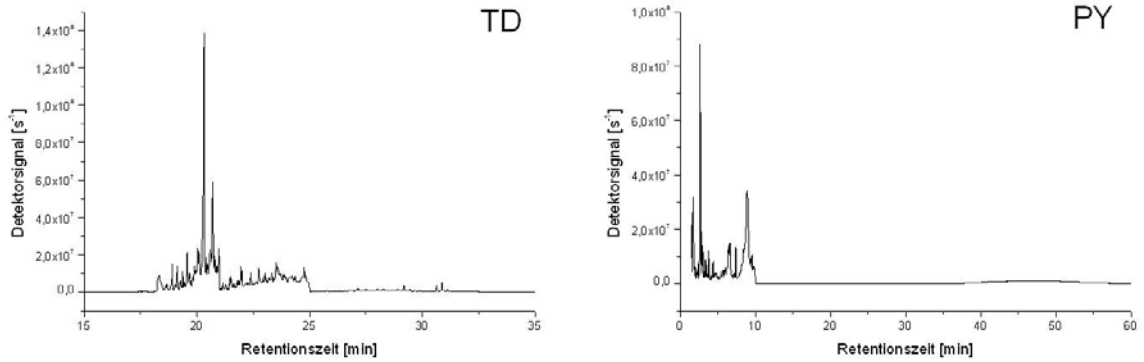
Substanz (Peaknummer)	Naphthalin (1)	Cumaran (2)	Hexadekansäure (3)	[nicht identifiziert] (4)
Zeit [min]	10,5	12,0	28,8	45,6
Massen	128	91 119 120	60 73 129 213 256	381 396 397
Färberwau auf Wolle	n	n	n	n

4.3.7. Gelbbeere

mit Gelbbeere gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Die Bestimmung der Gelbbeere war auf Dimethoxyphenol (19,8), Acetylnaphthalindiol (22,4), Hydroxy-dimethylbenzopyranon (23,2), Dihydroxy-methylanthrachinon (25,4), Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (27,6) und Trihydroxy-methylanthrachinon (28,5) in der TD sowie Methylfuraldehyd (5,0), Methylcyclopentandion (6,7), Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (39,6), Trihydroxy-methylanthrachinon (41,7), Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (42,8) und 2 nicht identifizierte Substanzen bei 41,1 bzw. 43,2 in der Py ausgerichtet.

Von den gesuchten Substanzen wurden bei der TD nur auf der gefärbten Schafwolle Dimethoxyphenol, Dihydroxy-methylanthrachinon und Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon gefunden. Bei der Py traten keine zusätzlichen Peaks gegenüber der ungefärbten Probe auf. Die Tabellen 4.38 und 4.39 listen die Ergebnisse des Gelbbeerennachweises auf.

Tabelle 4.38: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Gelbbeere hinweisen

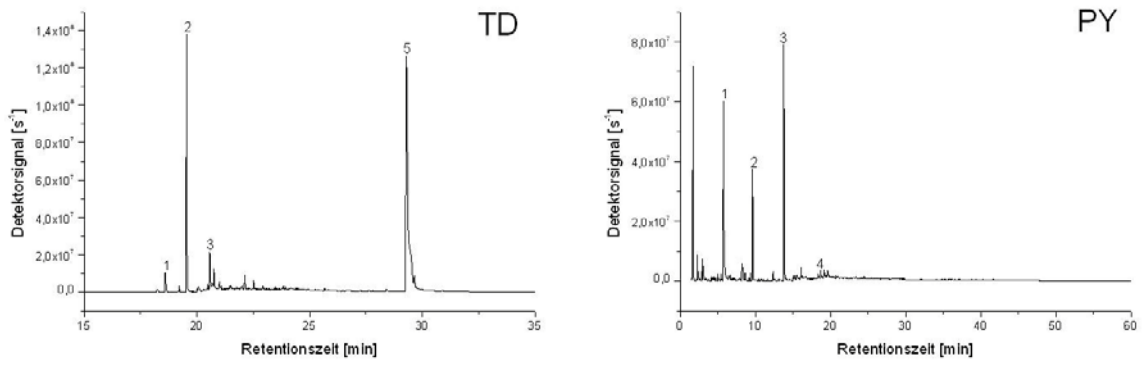
Substanz (Peaknummer)	Dimethoxyphenol (1)	Acetylnaphthalindiol (2)	Hydroxy-dimethyl-benzopyranon (3)	Dihydroxy-methyl-anthrachinon (4)	Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (5)	Trihydroxy-methyl-anthrachinon (6)
Zeit [min]	19,9	22,4	23,2	25,5	27,6	28,5
Massen	96 111 139 154	187 202	161 190	254 255	255 284 285	270 271
Gelbbeere auf Wolle	h	n	n	g	g	n

Tabelle 4.39: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Gelbbeere hinweisen

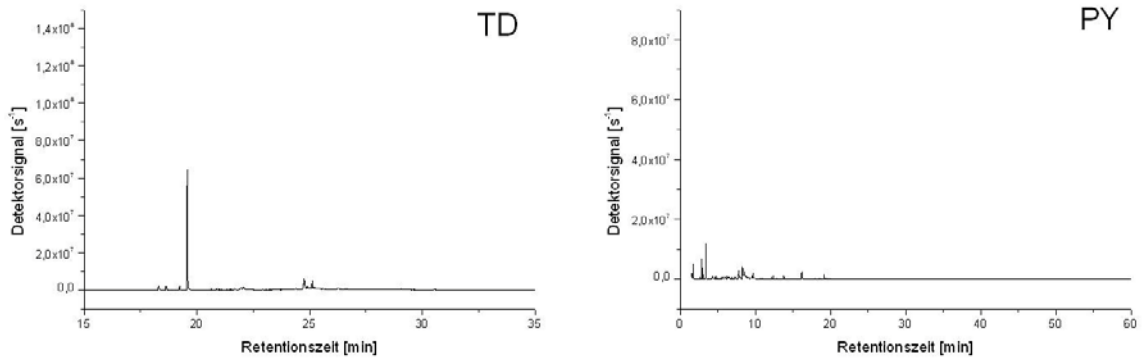
Substanz (Peaknummer)	Methylfuraldehyd (1)	Methyl-cyclopentandion (2)	Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (3)	[nicht identifiziert] (4)	Trihydroxy-methyl-anthrachinon (5)	Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon (6)	[nicht identifiziert] (7)
Zeit [min]	5,0	6,7	39,6	41,1	41,7	42,8	43,2
Massen	53 109 110	55 112	284 285	294 295	270 271	284 285	308 309
Gelbbeere auf Wolle	n	n	n	n	n	n	n

4.3.8. Indigo

mit Indigo gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Der Indigo wurde über Indol (19,5), Dihydroindolon (20,5), Phenylimidazoisoindol (28,4), Indigotin (29,3) und Indirubin (29,5) in der TD sowie Anilin (5,4), Benzylnitril (9,7), Indol (13,8), Dihydroindolon (18,7), Phenylimidazoisoindol (41,3) und Indigotin (43,5) in der Py gesucht.

Von diesen Substanzen wurden bei der TD der gefärbten Schafwolle Dihydroindolon und Indigotin gefunden, zudem könnte Indol dafür verantwortlich sein, dass der Peak bei 19,5 in der gefärbten Probe gegenüber der ungefärbten intensiver auftritt. Zusätzlich war eine nicht gesuchte unbekannte Substanz bei 18,6 zu sehen. Bei der Py traten Anilin, Benzylnitril, Indol und Dihydroindolon als zusätzliche Peaks bei der gefärbten Schafwolle auf. Die Ergebnisse des Indigonachweises sind in den Tabellen 4.40 und 4.41 zusammengefasst.

Tabelle 4.40: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Indigo hinweisen

Substanz (Peaknummer)	[nicht identifiziert] (1)	Indol (2)	Dihydroindolon (3)	Phenylimidazo-isoindol (4)	Indigotin (5)	Indirubin (6)
Zeit [min]	18,6	19,5	20,6	28,4	29,3	29,6
Massen	89 90 117	89 90 117	104 133	232	104 205 262	205 234 262
Indigo auf Wolle	g	?	g	n	h	n

Tabelle 4.41: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Indigo hinweisen

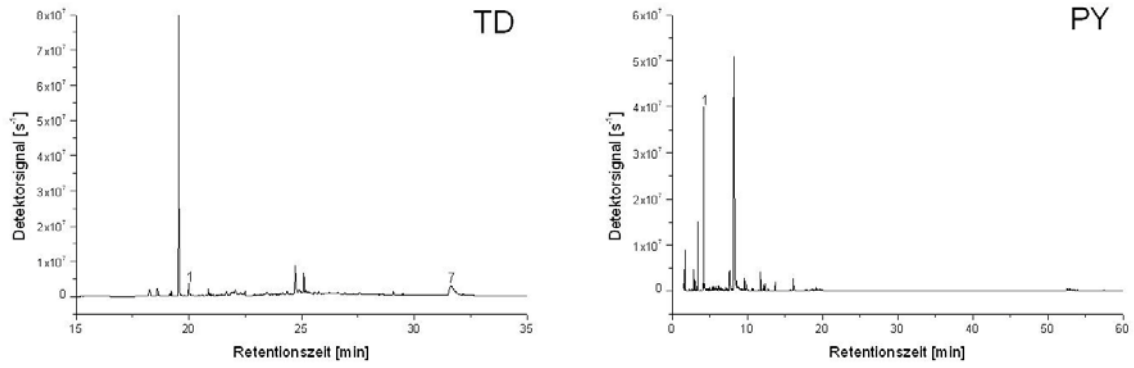
Substanz (Peaknummer)	Anilin (1)	Benzylnitril (2)	Indol (3)	Dihydroindolon (4)	Phenylimidazo-isoindol (5)	Indigotin (6)
Zeit [min]	5,5	9,6	13,8	18,7	41,6	43,5
Massen	65 66 93	89 90 117	89 90 117	104 133	232	104 205 262
Indigo auf Wolle	m	m	h	g	n	n

4.3.9. Purpur

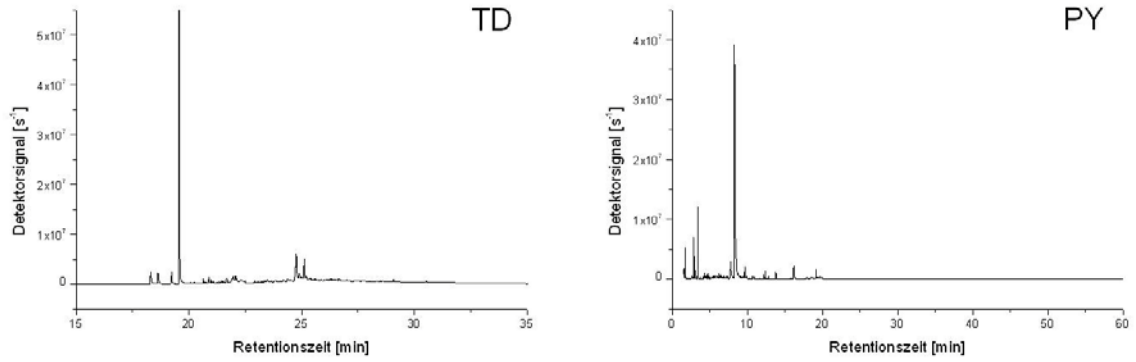
Der Nachweis des Purpurs erfolgte mit Brom-nitrotoluol (20,1), Brom-methylchinolin (21,1), Bromindigotin (31,5) und einer nicht identifizierten Substanz bei 23,5 in der TD sowie Brombenzol (4,3), Brombenzonitril (11,7) und 4 Dibromverbindungen bei 44,4, 46,8, 48,5 bzw. 49,7 in der Py.

Im Rahmen der Arbeit wurden 5 verschiedene mit Purpur gefärbte Schafwollproben untersucht, denen die Nummern 1, 2, 5, 6 und 7 zugeordnet waren, die Probenbeschreibungen sind der Tabelle 3.7 zu entnehmen. Allen Proben ist gemein, dass die oben erwähnten Dibromverbindungen nicht gefunden wurden, diese werden deshalb in den weiteren Ausführungen dieses Kapitels nicht mehr behandelt.

Probe 1:

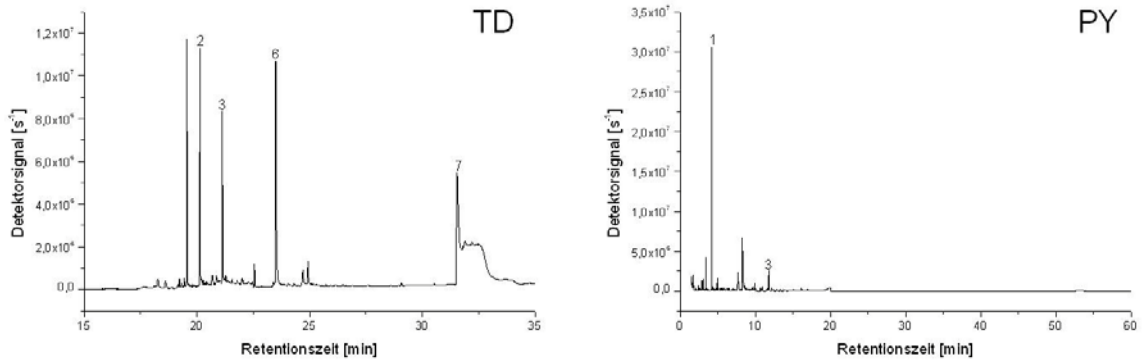


ungefärbte Schafwolle:

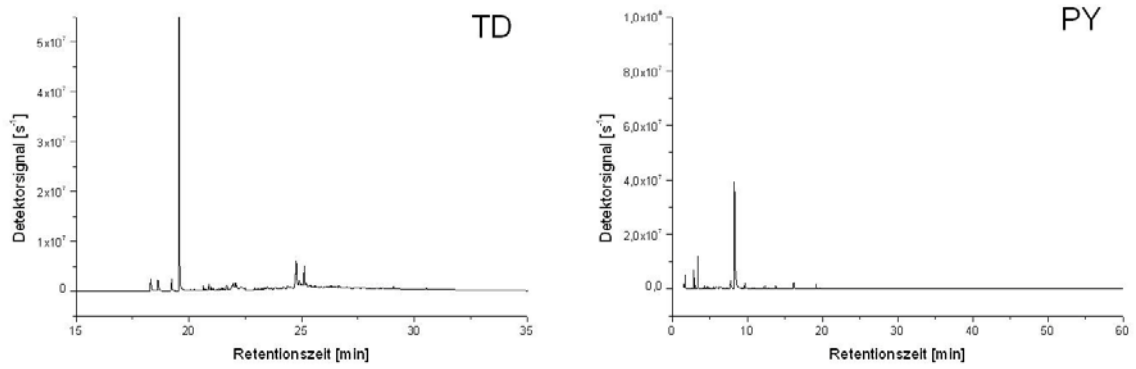


Die Probe 1 ist als synthetischer Purpur bezeichnet, was auf 6,6´-Dibromindigotin als Haupt- oder gar alleinige Komponente des verwendeten Färbemittels schließen lässt. Sie weist in der TD 2 zusätzliche Peaks gegenüber der ungefärbten Schafwolle auf, von denen Bromindigotin sowohl in 6,6´-Dibromindigotin wie auch im Purpur zu sehen ist, während der zweite zusätzliche Peak keiner Substanz zugeordnet werden konnte. Die intensivsten Peaks des Purpurs wurden nicht gefunden, was auch bei der TD von 6,6´-Dibromindigotin der Fall war. In der Py tauchte wie bei 6,6´-Dibromindigotin und bei Purpur ein intensiver Brombenzolpeak auf.

Probe 2:

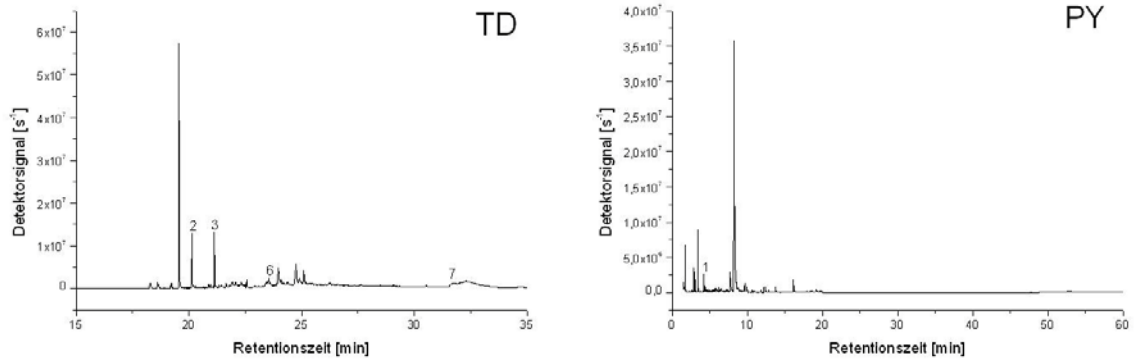


ungefärbte Schafwolle:

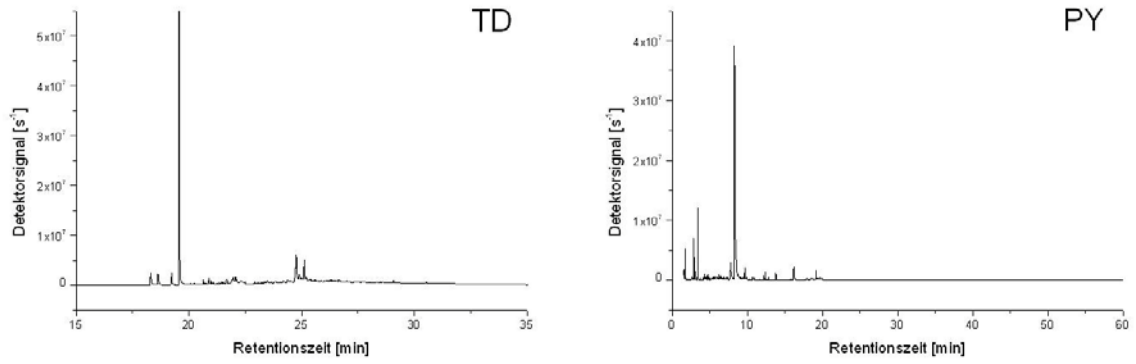


Die doppelt gefärbte Probe 2 kommt von den Proben in dieser Gruppe dem Purpur am nächsten: Es wurden alle gesuchten Substanzen in der TD sowie Brombenzol und Brombenzonitril in der Py gefunden, auch in den Intensitäten gab es dabei keine großen Abweichungen vom Farbstoff. Da die doppelte Färbung eine intensive Durchdringung mit dem Purpur vermuten lässt, überrascht dieses Ergebnis nicht.

Probe 5:

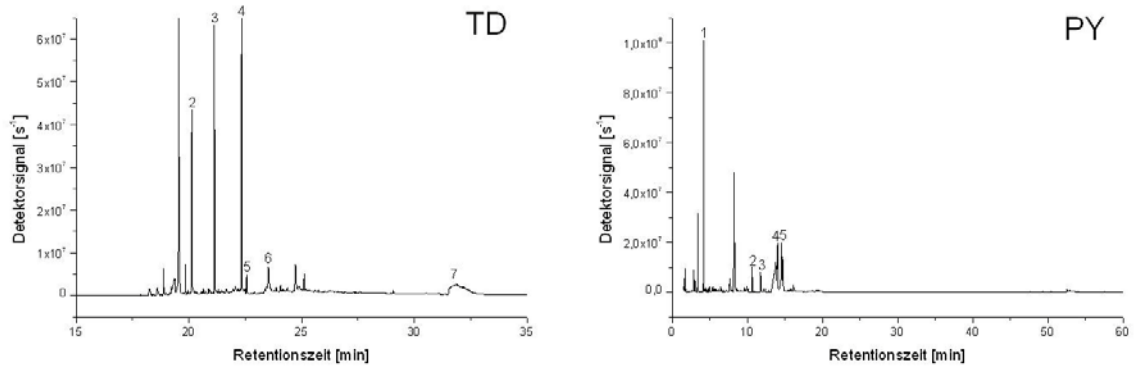


ungefärbte Schafwolle:

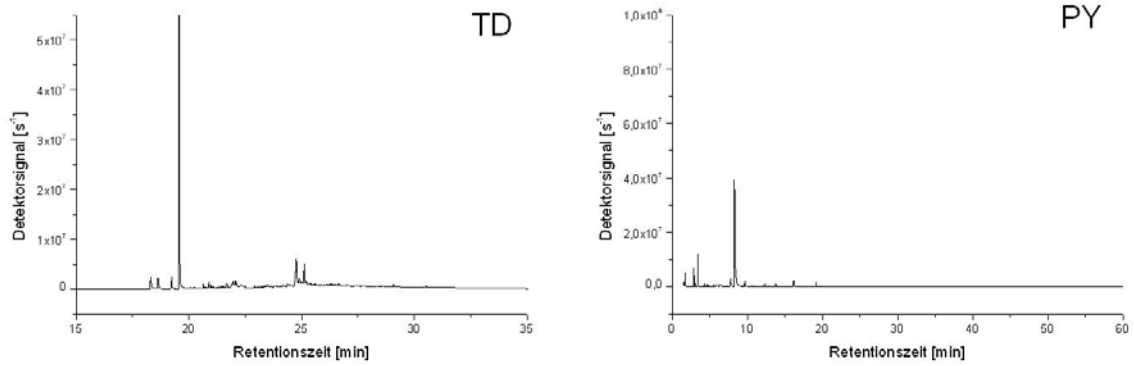


Auch in der in einer Fermentationsküpe gefärbten Probe 5 waren alle gesuchten Substanzen in der TD zu sehen, zudem tauchte auch Brombenzol in der Py auf. Allerdings waren im Gegensatz zur vorigen Probe alle Veränderungen zur ungefärbten Wolle nur schwach.

Probe 6:

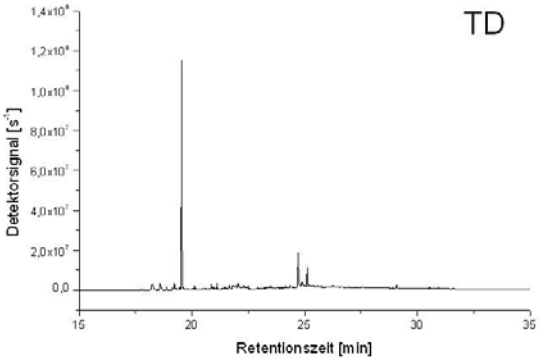


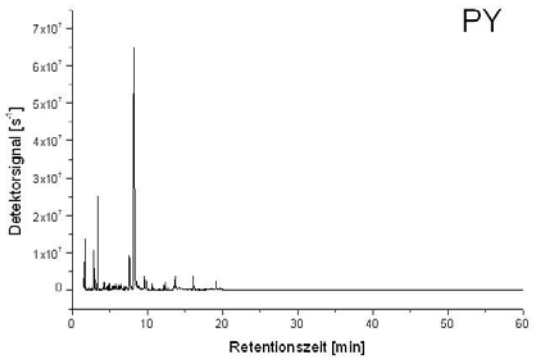
ungefärbte Schafwolle:



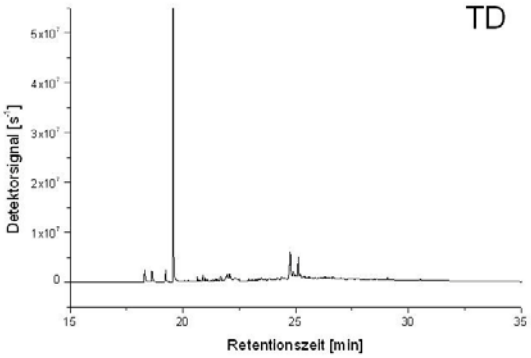
Die Probe 6 weist die meisten Peaks auf: Es wurden nicht nur dieselben Substanzen wie in Probe 2 gefunden, sondern auch 2 weitere in der TD und 3 in der Py, von denen nur das in der TD aufgefundene Brom-methoxychinolin bekannt ist. Da diese Probe nicht näher beschrieben ist, lässt sich nicht sagen, was der Grund für die zahlreichen Peaks ist.

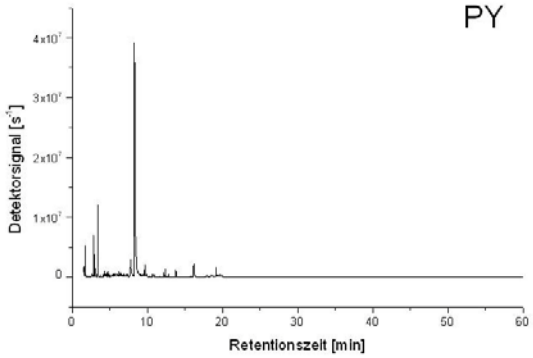
Probe 7:





ungefärbte Schafwolle:





Im Gegensatz zu den bisherigen Proben konnte für die in einer Hydrosulfitküpe gefärbten Probe 7 weder bei der TD noch bei der Py ein Unterschied zwischen gefärbter und ungefärbter Textilie festgestellt werden. Ein Blaustich in Teilen dieser Probe deutet darauf hin, dass der Farbstoff teilweise umgewandelt worden sein könnte.

Die Ergebnisse der Nachweisversuche von Purpur auf Schafwolle sind in den Tabellen 4.42 und 4.43 aufgelistet und dem reinen Purpur sowie 6,6´-Dibromindigotin gegenübergestellt.

Tabelle 4.42: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Purpur hinweisen

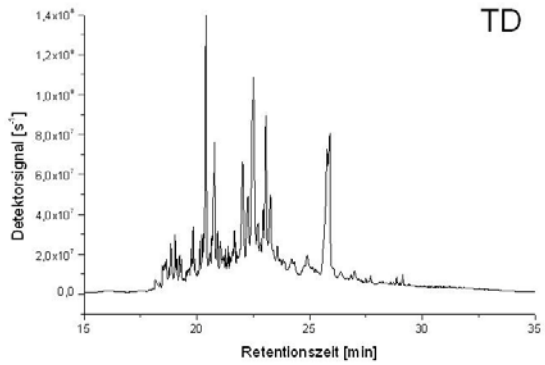
Substanz (Peaknummer)	[nicht identifiziert] (1)	Brom-nitrotoluol (2)	Brom-methylchinolin (3)	[nicht identifiziert] (4)	Brom-methoxy-chinolin (5)	[arom. N-Br-Verbindung] (6)	Bromindigotin (7)
Zeit [min]	20,0	20,1	21,1	22,3	22,6	23,5	31,6
Massen	198	89 90 198 200	115 221 223	223	222 237 250 265	222 237 250 265	104 205 340 342
Probe 1	g	n	n	n	n	n	g
Probe 2	n	h	h	n	n	h	m
Probe 5	n	g	g	n	n	g	g
Probe 6	n	h	h	h	g	g	g
Probe 7	n	n	n	n	n	n	n
Purpur (KP)	n	h	h	n	g	h	g
6,6´-Dibromindigotin	n	n	n	n	n	n	m

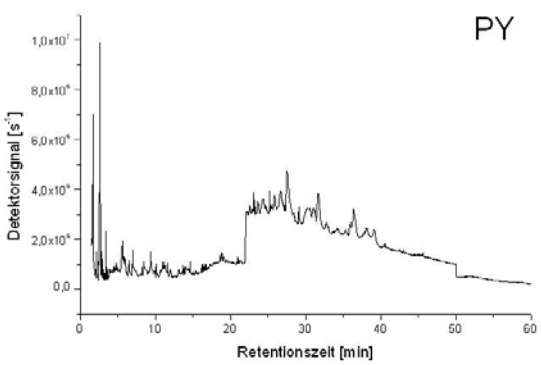
Tabelle 4.43: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Purpur hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Brombenzol (1)	[nicht identifiziert] (2)	Brombenzonitril (3)	[nicht identifiziert] (4)	[nicht identifiziert] (5)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (6)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (7)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (8)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (9)
Zeit [min]	4,3	10,6	11,7	14,1	14,5	44,4	46,8	48,5	49,7
Massen	77 156 158	102	102 181 183	102	102	390	406	392	376
Probe 1	h	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 2	h	n	g	n	n	n	n	n	n
Probe 5	g	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 6	h	g	g	g	g	n	n	n	n
Probe 7	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Purpur (KP)	h	n	m	n	n	m	m	m	m
6,6´-Dibromindigotin	h	n	m	n	n	g	h	g	h

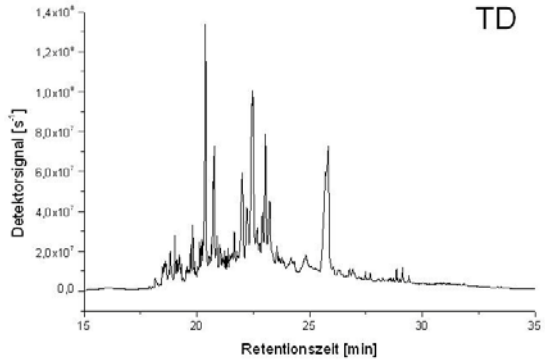
4.3.10. Alkanna

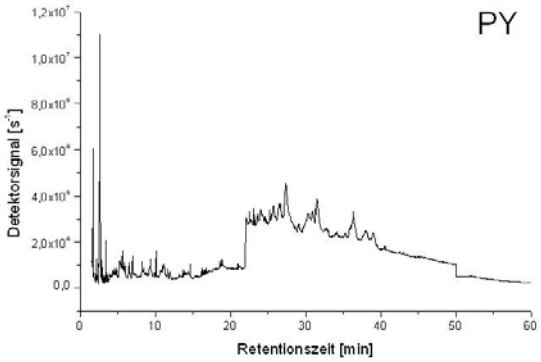
mit Alkanna gefärbte Schafwolle:





ungefärbte Schafwolle:





Die Bestimmung der Alkanna wurde mit Oktadekanol (23,5) und weiteren Alkoholen bei 24,9, 26,3 bzw. 27,7 in der TD sowie Levoglucosan / Allose (18,7), Oktadecen (25,2), Heptadekanol / Oktadekanol (30,8), 5 Alkenen bei 29,2, 32,7, 34,3, 36,0 bzw. 37,6 und einer nicht identifizierten Substanz bei 58,8 in der Py versucht.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Nachweisversuchen konnte für Alkanna weder bei der TD noch bei der Py ein Unterschied zwischen gefärbter und ungefärbter Textilie festgestellt werden. Dieser Befund ist auch den Tabellen 4.44 und 4.45 zu entnehmen.

Tabelle 4.44: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Alkanna hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Oktadekanol (1)	[Alkohol] (2)	[Alkohol oder Ester] (3)	Tetrakosanol ** (4)
Zeit [min]	23,5	24,9	26,3	27,7
Massen	55 69 83 97 111	55 69 83 97	55 69 83 97	55 69 83 97
Alkanna auf Wolle	n	n	n	n

** nicht eindeutig identifizierbar

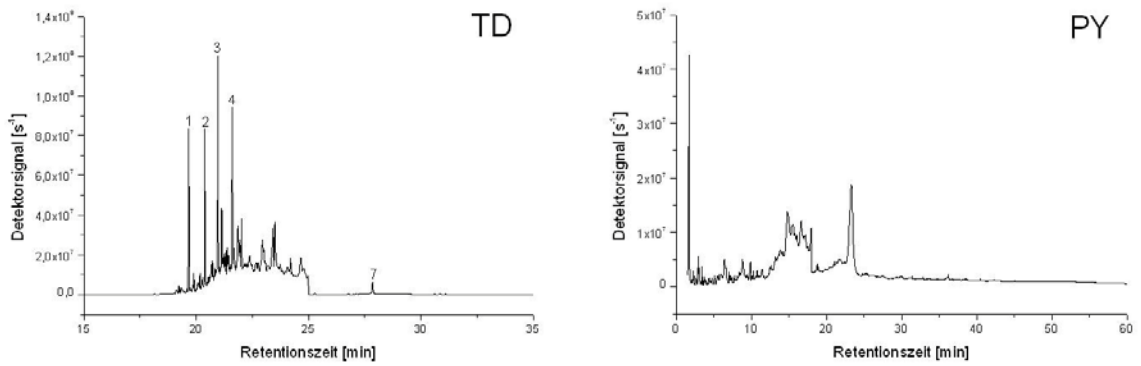
Tabelle 4.45: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Alkanna hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Levoglucosan / Allose (1)	Oktadecen ** (2)	[Alken] (3)	Heptadekanol / Oktadekanol ** (4)	[Alken] (5)	[Alken] (6)	[Alken] (7)	[Alken oder Alkohol] (8)	[Ester **] (9)
Zeit [min]	18,7	25,2	29,2	30,8	32,7	34,3	36,0	37,6	58,8
Massen	57 60 73	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	55 57 83 97 111	57 313 341 369 377
Alkanna auf Wolle	n	n	n	n	n	n	n	n	n

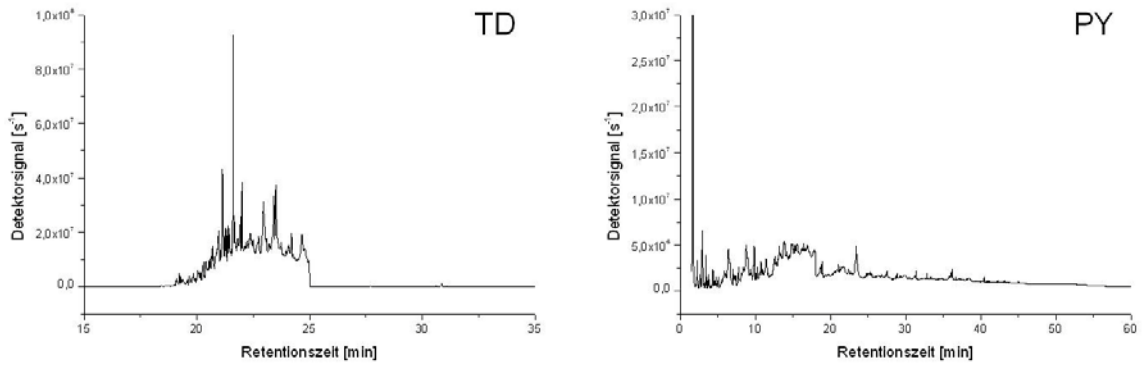
** nicht eindeutig identifizierbar

4.3.11. Rotholz

mit Rotholz gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Die Rothölzer wurden über Methoxy-vinylphenol (19,6), Methoxy-propenylphenol (20,4), Dimethoxyacetophenon (20,9), Allyl-dimethoxyphenol (21,6), Hydroxy-methoxyzimtaldehyd (21,7), Dimethoxy-hydroxyzimtaldehyd (23,0) und eine nicht identifizierte Substanz bei 27,5 in der TD sowie Benzoldiol (11,5), Methylbenzoldiol (13,9) und Levoglucosan / Allose (18,7) in der Py nachgewiesen.

Von den gesuchten Substanzen wurden bei der TD der gefärbten Schafwolle Methoxy-vinylphenol, Methoxy-propenylphenol, Dimethoxyacetophenon, Hydroxy-methoxyzimtaldehyd und die nicht identifizierte Substanz gefunden. Bei der Py traten keine zusätzlichen Peaks auf. Die Tabellen 4.46 und 4.47 fassen die Bestimmung des Rotholzes zusammen.

Tabelle 4.46: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Rotholz hinweisen

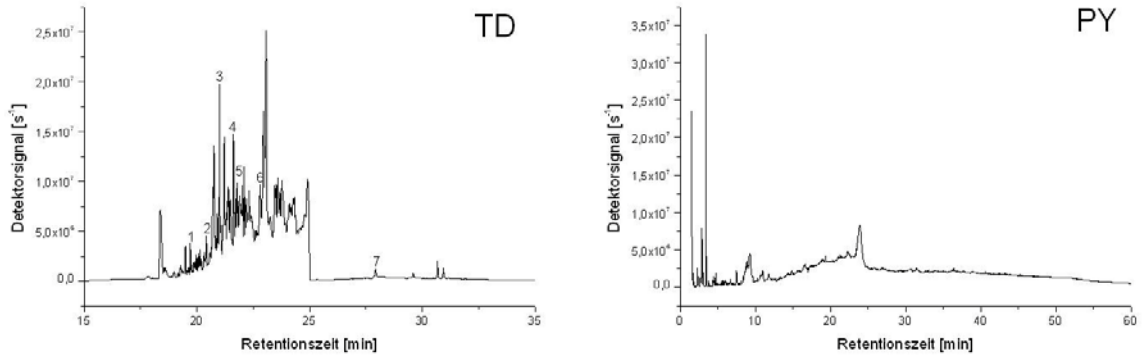
Substanz (Peaknummer)	Methoxy-vinylphenol (1)	Methoxy-propenylphenol (2)	Dimethoxy-acetophenon (3)	Allyl-dimethoxy-phenol (4)	Hydroxy-methoxy-zimtaldehyd (5)	Dimethoxy-hydroxy-zimtaldehyd (6)	[nicht identifiziert] (7)
Zeit [min]	19,7	20,5	21,0	21,6	21,6	23,0	27,9
Massen	135 150	164	180	194	137 178 180	77 137 165 208	272
Rotholz auf Wolle	m	m	h	h	n	n	g

Tabelle 4.47: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Rotholz hinweisen

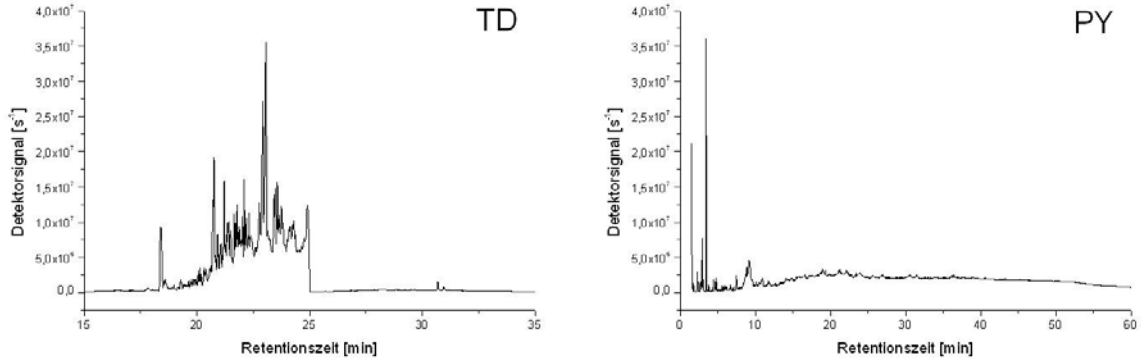
Substanz (Peaknummer)	Benzoldiol (1)	Methylbenzoldiol (2)	Levoglucosan / Allose (3)
Zeit [min]	11,5	13,9	18,7
Massen	64 110	78 110 124	57 60 73
Rotholz auf Wolle	n	n	n

4.3.12. Blauholz

mit Blauholz gefärbte Schafwolle:



ungefärbte Schafwolle:



Die Bestimmung von Blauholz war auf Dimethoxyacetophenon (20,9), Allyl-dimethoxyphenol (21,6), Hydroxy-methoxyzimtaldehyd (21,7) Dihydroxy-

methoxyzimtaldehyd (23,0) und 2 nicht identifzierte Substanzen bei 27,5 und 29,3 in der TD sowie Methylbenzoldiol (13,9), Ethylbenzoldiol (16,2), Levoglucosan / Allose (18,7) und eine nicht identifizierte Substanz bei 17,7 in der Py ausgerichtet.

Bei der TD der gefärbten Schafwolle wurden von den gesuchten Substanzen Dimethoxyacetophenon, Allyl-dimethoxyphenol, Hydroxy-methoxyzimtaldehyd, Diydroxy-methoxyzimtaldehyd und die nicht identifizierte Substanz bei 27,5 gefunden. Zusätzlich tauchten Methoxy-vinylphenol und Methoxy-propenylphenol auf. Bei der Py traten keine zusätzlichen Peaks auf. Die Ergebnisse des Blauholznachweises sind in den Tabellen 4.48 und 4.49 dargestellt.

Tabelle 4.48: Peaks, die bei der TD einer gefärbten Schafwollprobe auf Blauholz hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Methoxy-vinylphenol (1)	Methoxy-propenylphenol (2)	Dimethoxy-acetophenon (3)	Allyl-dimethoxy-phenol (4)	Hydroxy-methoxy-zimtaldehyd (5)	Dihydroxy-methoxy-zimtaldehyd (6)	[nicht identifiziert] (7)	[nicht identifiziert] (8)
Zeit [min]	19,7	20,4	21,0	21,6	21,7	23,0	27,9	29,3
Massen	77	77	137 180	194	77 137 178	137 165 180 208	272 273	302 303
Blauholz auf Wolle	g	g	h	m	g	g	g	n

Tabelle 4.49: Peaks, die bei der Py einer gefärbten Schafwollprobe auf Blauholz hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Methylbenzoldiol (1)	Ethylbenzoldiol (2)	[nicht identifiziert] (3)	Levoglucosan / Allose (4)
Zeit [min]	13,9	16,2	17,7	18,7
Massen	78 123 124	123 138	89 136 137	57 60 73
Blauholz auf Wolle	n	n	n	n

4.4. DS-Py-GC/MS purpurgefärbter Textilien und Manuskripte

Für den Nachweis des Purpurs auf verschiedenen Trägermaterialien kamen die Programme zum Einsatz, die im vorigen Kapitel für die mit Purpur gefärbte Schafwolle verwendet worden waren und in der Tabelle 3.15 erläutert sind. Mit ihnen wurden in der TD Brom-nitrotoluol (20,1), Brom-methylchinolin (21,1), Bromindigotin (31,5) und eine nicht identifizierte Substanz bei 23,5 sowie in der Py Brombenzol (4,3), Brombenzonitril (11,7) und 4 Dibromverbindungen bei 44,4, 46,8, 48,5 bzw. 49,7 gesucht.

Im Rahmen der Arbeit wurden 13 verschiedene mit Purpur gefärbte Proben untersucht, die in der Tabelle 3.7 beschrieben sind. Alle Proben haben gemeinsam, dass die gesuchten Dibromverbindungen nicht gefunden wurden, diese werden deshalb in den weiteren Ausführungen nicht mehr behandelt. Die Schafwollproben, denen die Nummern 1, 2, 5, 6 und 7 zugeordnet waren, wurden bereits im vorigen Kapitel behandelt, sind hier aber wie auch reiner Purpur und 6,6´-Dibromindigotin zum Vergleich mit den anderen 8 Proben in den Tabellen enthalten.

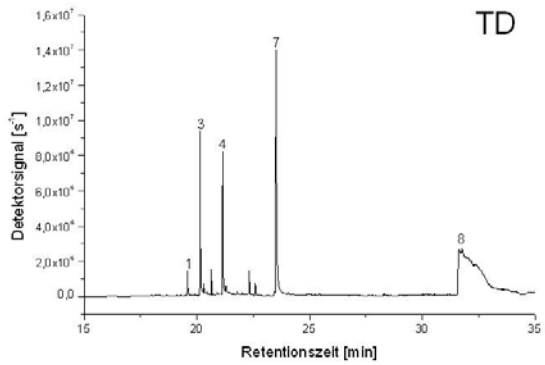
Zu Beginn jedes Trägermaterials stehen jeweils die Chromatogramme der TD (links) und die Pyrogramme der Py (rechts) der gefärbten sowie der ungefärbten Proben. Danach wird erläutert, welche Änderungen sich in den Aufnahmen der gefärbten Materialien gegenüber den ungefärbten Vergleichsproben ergeben.

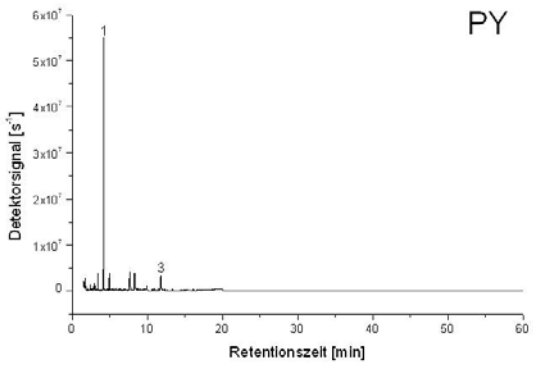
Zur Charakterisierung der gefundenen Peaks dienen auch hier folgende Daten:

- Substanzname (wenn Identifizierung möglich ist)
- Retentionszeit
- wichtigste Massen im Massenspektrum
- Intensität (in 3 Stufen: h = hoch, m = mittel, g = gering)

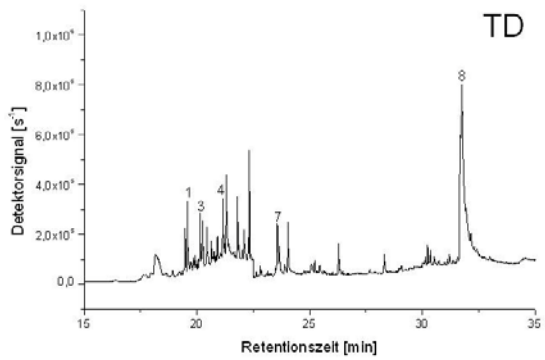
Nicht nachgewiesene Peaks sind wieder mit n gekennzeichnet.

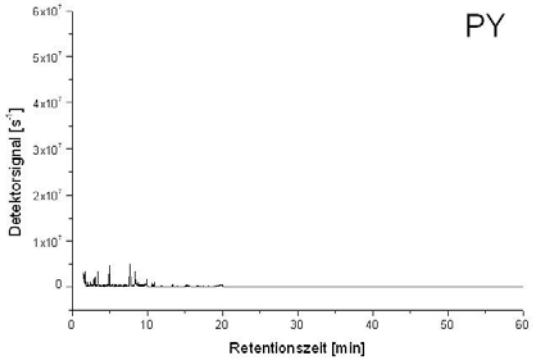
Probe 3:



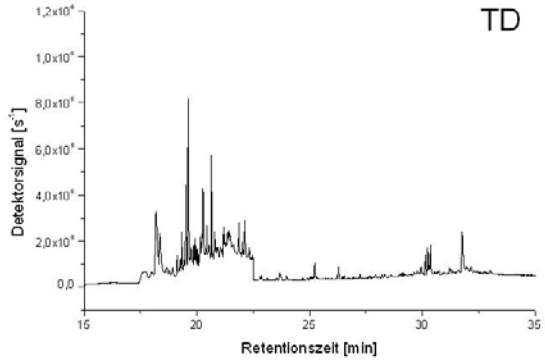


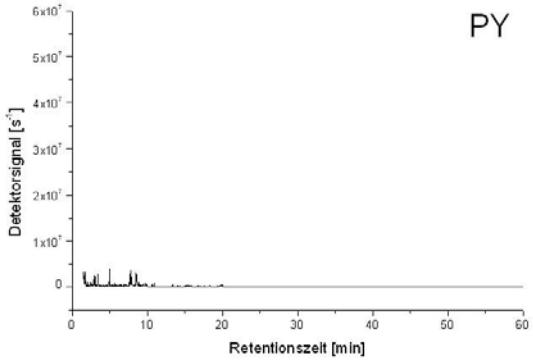
Probe 4:





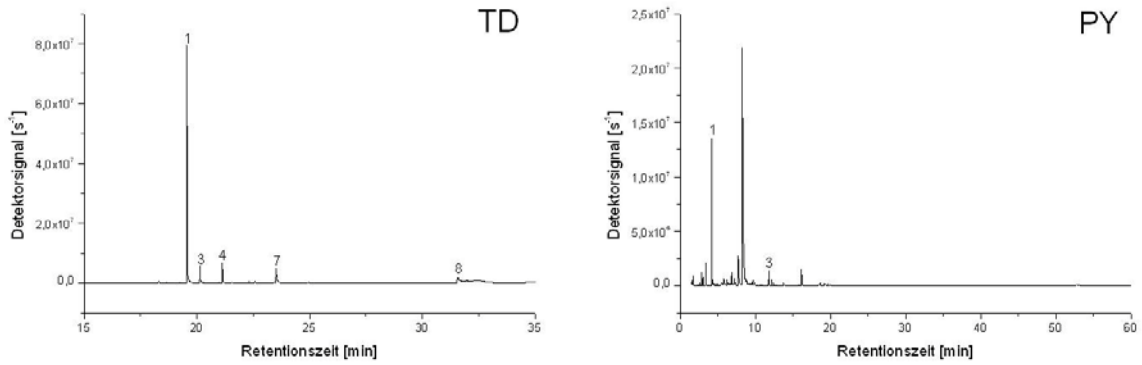
ungefärbte Baumwolle:



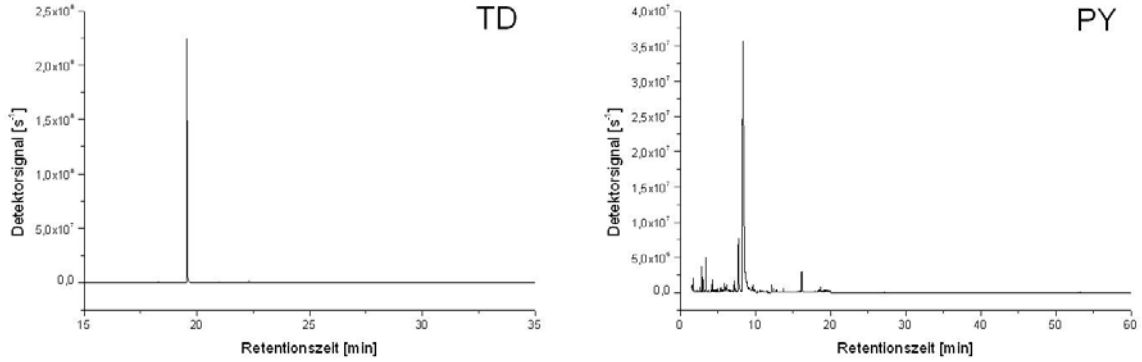


Beide gefärbte Baumwollproben weisen in der TD alle gesuchten Peaks auf, wobei in der Probe 4 Bromindigotin, in der Probe 3 die übrigen Br-Verbindungen stärker hervortreten. Letztgenannte Substanzen sind so intensiv, dass in der TD der Probe 3 das Grundsignal vom Trägermaterial nicht mehr zu erkennen ist. In der Py sind bei der Probe 3 Brombenzol und Brombenzonitril zu finden, während die Probe 4 keine zusätzlichen Peaks hervorbringt.

Probe 8:

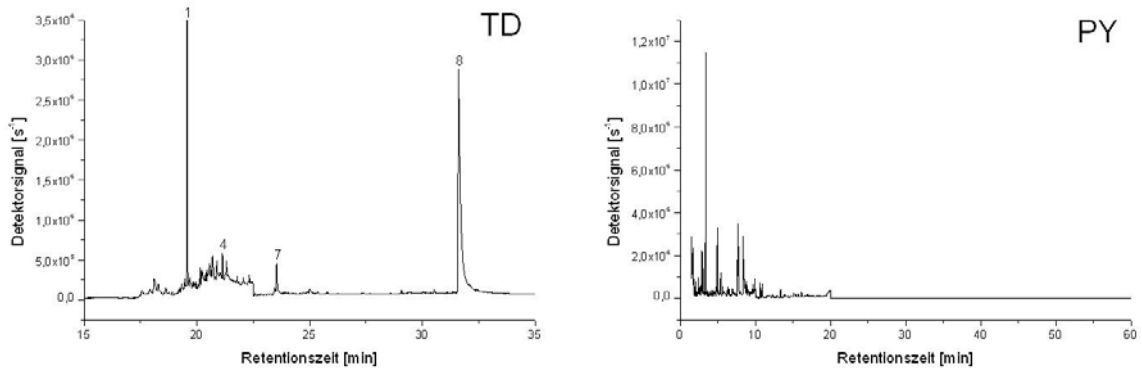


ungefärbte Seide:

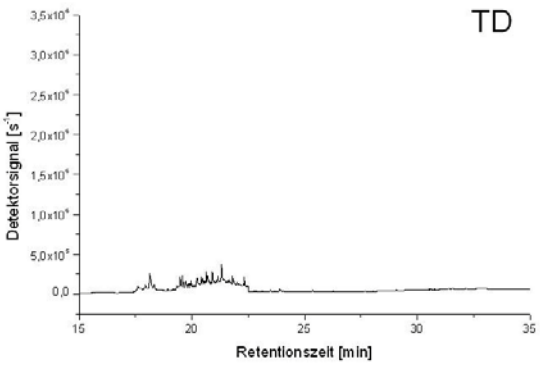


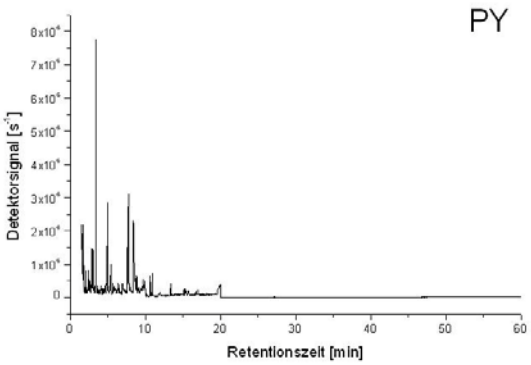
Die Seidenprobe weist dieselben gesuchten Peaks wie die Baumwollprobe 3 auf, diese sind mit Ausnahme von Brombenzol in der Py alle von geringer Intensität.

Probe 9:



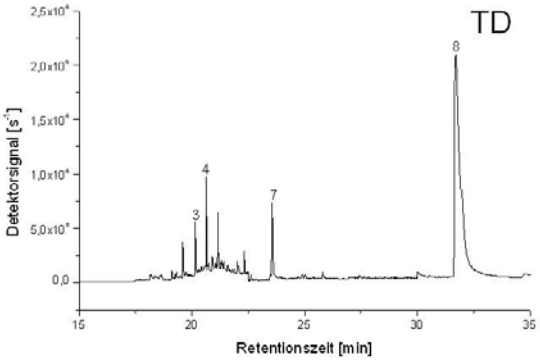
ungefärbtes Papier:

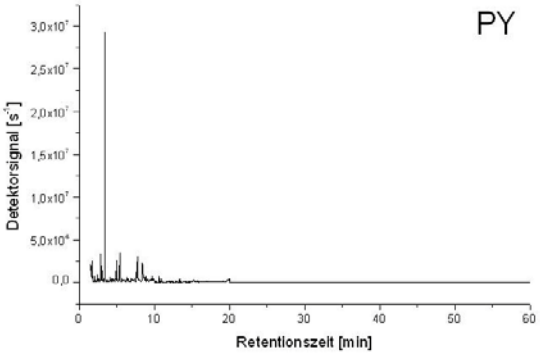




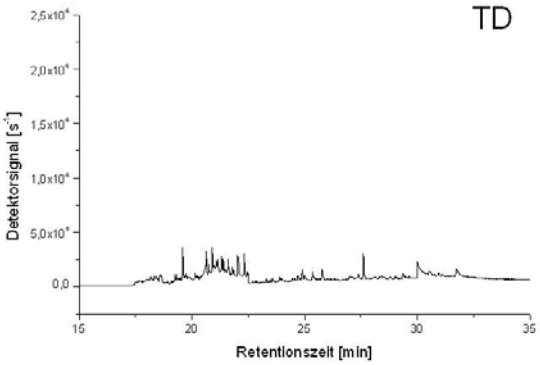
Auf Papier entsteht in der TD bei 19,6 ein intensiver zusätzlicher Peak. Retentionszeit und gefundene Massen passen zu Indol, das allerdings nicht im Purpur zu finden ist. Weiters treten 3 der 4 gesuchten Peaks in der TD auf, während es in der Py keine Veränderung zum Vergleichsmaterial gibt.

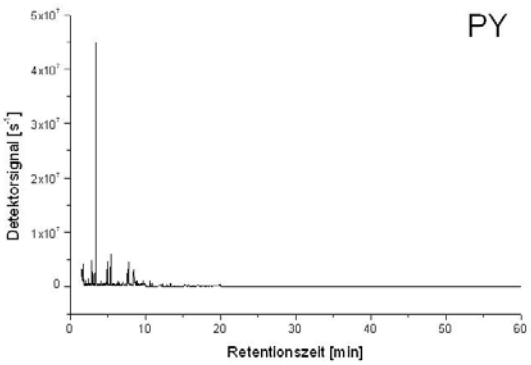
Probe 10:





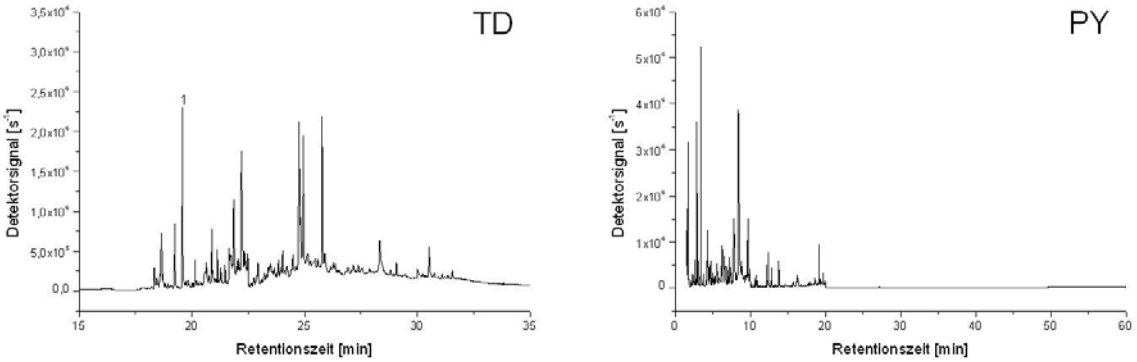
ungefärbtes Trägermaterial:



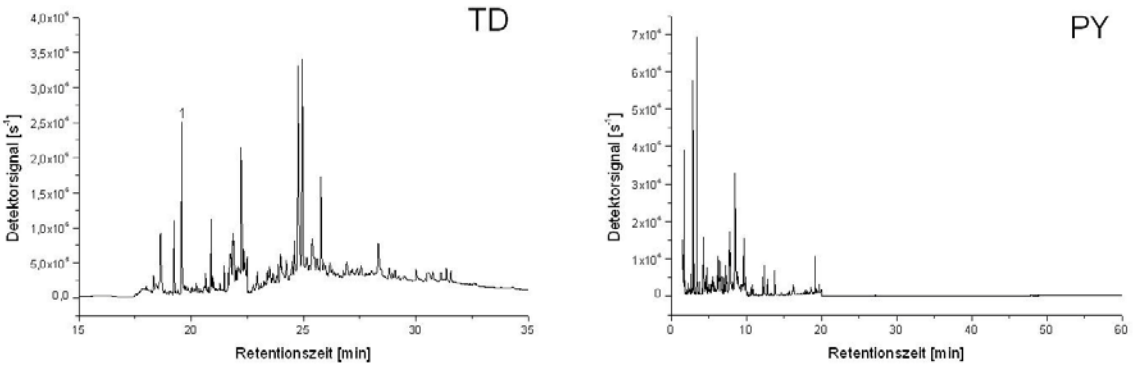


Bei der Probe mit nicht genanntem Trägermaterial könnte es sich aufgrund der Ähnlichkeit von Materialbeschaffenheit und Chromatogrammen der ungefärbten Vergleichsmaterialien ebenfalls um Papier handeln. Sie zeichnet sich in der TD durch einen starken Bromindigotinpeak aus, die anderen gesuchten Substanzen sind schwach. Der mutmaßliche Indolpeak fehlt allerdings. In der Py ist wie in der Papierprobe kein zusätzlicher Peak zu finden.

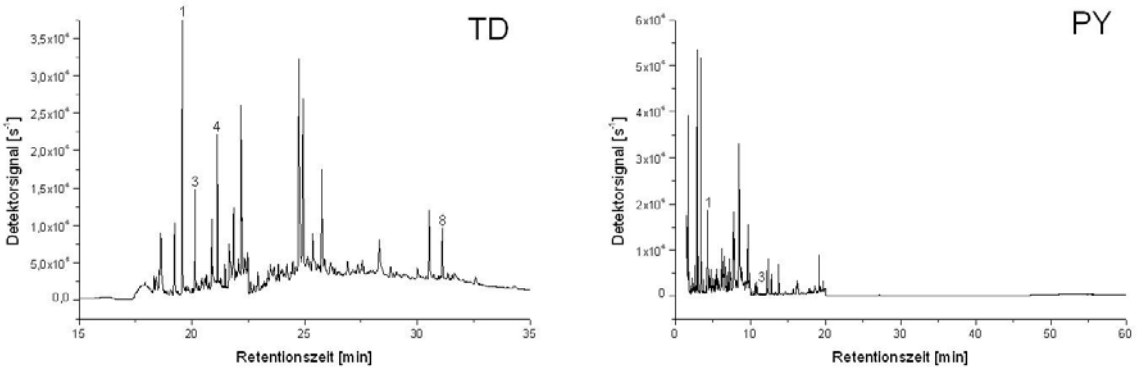
Probe 11:



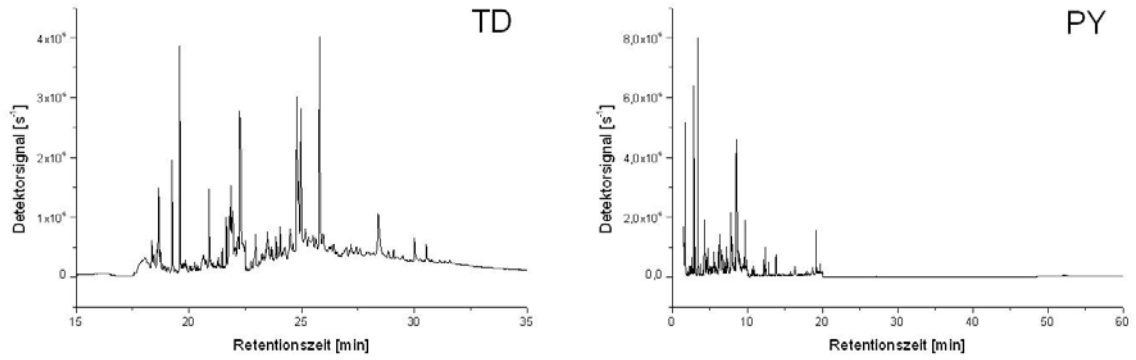
Probe 12:



Probe 13:



ungefärbtes Pergament:



Während die Proben 11 und 12 keine Veränderung zum Vergleichsmaterial zeigen, liefert die Probe 13 als einzige Pergamentprobe einen Purpurnachweis: In der TD treten Brom-nitrotoluol, Brom-methylchinolin und Bromindigotin auf, in der Py sind schwache Peaks von Brombenzol und Brombenzonitril zu finden. Die Probe 13 ist die einzige Pergamentprobe, die eine kräftige violette Farbe aufweist.

Die zusätzlichen Peaks aller mit Purpur gefärbten Proben sind mit Angabe von wichtigen Massen und Intensität in den Tabellen 4.50 und 4.51 aufgelistet. Mit (Tr.) ist bezeichnet, wenn Indol sowohl in der gefärbten Probe wie auch im ungefärbten Trägermaterial auftritt.

Tabelle 4.50: Peaks, die bei der TD verschiedener gefärbter Materialien auf Purpur hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Indol ** (1)	[nicht identifiziert] (2)	Brom-nitrotoluol (3)	Brom-methylchinolin (4)	[nicht identifiziert] (5)	Brom-methoxy-chinolin (6)	[arom. N-Br-Verbindung] (7)	Bromindigotin (8)
Zeit [min]	19,6	20	20,1	21,1	22,3	22,6	23,5	31,6
Massen	89 90	198	89 90 198 200	115 221 223	223	222 237 250 265	222 237 250 265	104 205 340 342
Probe 1 (Schafwolle)	(Tr.)	g	n	n	n	n	n	g
Probe 2 (Schafwolle)	(Tr.)	n	h	h	n	n	h	m
Probe 3 (Baumwolle)	(Tr.)	n	m	m	n	n	h	g
Probe 4 (Baumwolle)	(Tr.)	n	m	m	n	n	g	h
Probe 5 (Schafwolle)	(Tr.)	n	g	g	n	n	g	g
Probe 6 (Schafwolle)	(Tr.)	n	h	h	h	g	g	g
Probe 7 (Schafwolle)	(Tr.)	n	n	n	n	n	n	n
Probe 8 (Seide)	(Tr.)	n	g	g	n	n	g	g
Probe 9 (Papier)	h	n	n	g	n	n	g	m
Probe 10 (Papier?)	n	n	g	g	n	n	g	h
Probe 11 (Pergament)	(Tr.)	n	n	n	n	n	n	n
Probe 12 (Pergament)	(Tr.)	n	n	n	n	n	n	n
Probe 13 (Pergament)	(Tr.)	n	m	m	n	n	n	g
Purpur (KP)	n	n	h	h	n	n	h	g
6,6´-Dibromindigotin	n	n	n	n	n	n	n	m

** nicht eindeutig identifizierbar

Tabelle 4.51: Peaks, die bei der Py verschiedener gefärbter Materialien auf Purpur hinweisen

Substanz (Peaknummer)	Brombenzol (1)	[nicht identifiziert] (2)	Brombenzonitril (3)	[nicht identifiziert] (4)	[nicht identifiziert] (5)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (6)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (7)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (8)	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br] (9)
Zeit [min]	4,3	10,6	11,7	14,1	14,5	44,4	46,8	48,5	49,7
Massen	77 156 158	102	102 181 183	102	102	390	406	392	376
Probe 1 (Schafwolle)	h	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 2 (Schafwolle)	h	n	g	n	n	n	n	n	n
Probe 3 (Baumwolle)	h	n	g	n	n	n	n	n	n
Probe 4 (Baumwolle)	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 5 (Schafwolle)	g	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 6 (Schafwolle)	h	g	g	g	g	n	n	n	n
Probe 7 (Schafwolle)	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 8 (Seide)	m	n	g	n	n	n	n	n	n
Probe 9 (Papier)	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 10 (Papier?)	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 11 (Pergament)	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 12 (Pergament)	n	n	n	n	n	n	n	n	n
Probe 13 (Pergament)	g	n	g	n	n	n	n	n	n
Purpur (KP)	h	n	m	n	n	m	m	m	m
6,6´-Dibromindigotin	h	n	m	n	n	g	h	g	h

5. Diskussion

Aufbauend auf Arbeiten an der TUW, in denen die Eignung der Pyrolyse-Kapillargaschromatographie (Py-GC) für die Untersuchung von mehreren im mediterranen Raum verwendeten Naturfarbstoffen ohne Trägermaterial festgestellt worden war [14], wurde nunmehr versucht, diese Farbstoffe direkt auf gefärbten Materialien nachzuweisen.

Dieser Ansatz sollte insofern eine deutliche Erleichterung gegenüber dem gängigen Nachweisverfahren von Farbstoffen auf Textilien mit Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie / Diodenarray-Detektion (UHPLC-DAD) bringen, als im UHPLC-Standardverfahren die Farbstoffe vor der Messung mit einem MeOH/H_2O/HCl-Gemisch vom Trägermaterial gelöst und in eine MeOH/H_2O-Lösung überführt werden müssen. Ein weiterer Vorteil neben dem geringeren Aufwand ist die Möglichkeit, damit auch Substanzen zu erfassen, die in diesen Gemischen kaum löslich sind.

Da nur geringe Farbanteile an den Textilien zu erwarten waren, wurde statt einfacher Py-GC mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), wie sie von Hofbauer verwendet wurde [14], nunmehr Double-Shot-Py-GC (DS-Py-GC) mit Massenspektrometrie (MS) eingesetzt. Die Trennung von leichter und schwerer flüchtigen Substanzen mittels DS-Methode – thermische Desorption (TD) und Pyrolyse (Py) – sollte zusätzlichen Informationsgewinn ermöglichen, während mit Hilfe der MS die Detektion dem erwarteten Farbstoff (sowie dem auszublendenden Trägermaterial) angepasst werden konnte.

Wegen dieses geplanten Vorhabens waren zu Beginn mehrere Voruntersuchungen durchzuführen, auf deren Basis die Einstellungen der Pyrolysekammer und des GC-Ofens für die TD und für die Py festgelegt wurden, die für die restliche Arbeit beibehalten werden sollten. Aufbauend auf diesen Untersuchungen wurden mit den optimierten Programmen die Chromatogramme der TD sowie die Pyrogramme der Py mehrerer Naturfarbstoffe und deren wichtigsten Farbstoffkomponenten mit Hilfe der Messung des Totalionenstromes (TIC) des Massenspektrometers aufgezeichnet. In einem ersten Schritt konnten für eine große Auswahl von organischen Naturfarbstoffen die Retentionszeiten ihrer wichtigsten Komponenten einschließlich

ihrer Massenspektren definiert werden. Zur Ausblendung der für die Farbstoffanalytik störenden Matrix der Trägermaterialien von Textilien und Manuskripten wurde das MS im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) betrieben, wobei für jeden Farbstoff die charakteristischen Massen in das MS-Programm eingegeben werden mussten. Dadurch wurde es möglich, die Farbmaterialien mit Hilfe der TD und der Py direkt auf Textilien und Manuskripten nachzuweisen.

Aus den ersten Vorversuchen mittels Evolved Gas Analysis (EGA) ging der günstigste Temperaturbereich für die Py der Farbstoffe hervor. Das Probematerial wurde dazu im Pyrolysator kontinuierlich bis auf 800°C aufgeheizt und die dabei gebildeten Substanzen über eine Blindsäule (inaktives Säulenstück ohne Flüssigkeitsfilm) zum FID geleitet. Die EGA-Kurven der meisten Farbstoffe zeigten große Unterschiede zu denen ihrer Einzelkomponenten, die größte Übereinstimmung gab es zwischen Saflor und der Komponente Carthamin sowie zwischen Purpur und der Komponente 6,6´-Dibromindigotin. Unter den Naturfarbstoffen waren die EGA-Kurven von Färberwau, Alkanna, Blauhölzern und Rothölzern einander sehr ähnlich. Die Kurvenverläufe von Krapp aus der Wiesner-Sammlung der TUW und Waid ähneln sehr denen der fast gleichen Farbmaterialien (Krapp von der AUTh und Indigo), wenngleich bei den letzteren ein zusätzlicher Peak auftritt.

Zu den Parametern, die vor dem Start der tatsächlichen Untersuchungen ausgelotet werden mussten, zählten die Ofenprogramme der TD und der Py und die Pyrolysetemperatur. Alle getesteten Programme für die TD mit Starttemperaturen von 50 bis 300°C ergaben nur eine schlechte Auftrennung, wenn das GC-Ofenprogramm bei 100°C gestartet wurde. Der Beginn des GC-Ofen-Programms mit 35°C führte generell zu einer guten Auftrennung und auch die flüchtigen Bestandteile konnten damit bestmöglich erfasst werden.

Zur Bestimmung der optimalen Pyrolysebedingungen wurden das Programm des GC-Ofens und die Pyrolysetemperatur variiert. Mit einem Programm aus der Literatur [17] wurde bereits eine gute Auftrennung erzielt. Darum wurde an dieser Stelle nur noch ermittelt, ob ein schnelleres Programm mit der Starttemperatur 100°C statt 50°C ein ähnlich gutes Ergebnis bringen würde, was jedoch nicht der Fall war. Die Pyrolysetemperatur wurde zwischen 400 und 750°C variiert. Die Signalhöhe stieg mit

Tabelle 5.1: Charakteristische Komponenten ausgewählter Naturfarbstoffe bei der TD

Substanz	Safranal **	Brom-Nitrotoluol	Isopropoxy-methoxy-phenylpropanon **	Dodecensäure	Brom-Methylchinolin	Ar-Tumeron	Dimethoxy-propenylphenol **	Allyl-dimethoxyphenol	Curlon	Hydroxy-methoxy-zimtaldehyd	Dimethoxy-hydroxy-zimtaldehyd	Hydroxy-dimethyl-benzopyranon	[arom. N-Br-Verbindung]	Dihydroxy-methyl-pentenylnaphthochinon **	Alizarin	[Alkohol]	Dihydroxy-methylanthrachinon	Phenylimidazoisoindol	Trihydroxy-methylanthrachinon	Oktakosan	Indigotin	Indirubin	Tetratriakontan **	Bromindigotin	[Alken oder Alkohol]
Zeit [min]	18,9	20,1	20,8	21,0	21,1	21,4	21,5	21,6	21,6	21,7	23	23,2	23,5	24,3	24,8	24,9	27,1	28,4	28,5	29,1	29,3	29,5	30,3	31,5	32
Massen	91 107 150	89 90 198 200	137 180	55 57 73	115 221 223	81 119 201 216	194	91 119 194	83 105 120	77 135 178	137 165 208	161 190	222 237 250 265	69 204 272	240	55 57 83 97	254	232	270	57 71 85	104 205 262	205 234 262	57 71 85	104 205 340 342	55 57 393 408
Krapp (TUW)															h		m								
Krapp (AUTh)															g		g								
Cochenille (TUW)				g																					
Cochenille (AUTh)				m																					
Saflor (AUTh)																							m		
Safran (KP)	h																								
Safran (AUTh)	g																								
Kurkuma (KP)						h			m																
Kurkuma (AUTh)						h			h																
Färberwau (AUTh)			m				m																		
Gelbbeere (AUTh)												h							h						
Indigo (TUW)																		h			h	g			
Waid (TUW)																		m		m	h	h			
Purpur (KP)		h			h								h											g	
Alkanna (AUTh)														m		h									
Rotholz (TUW)								h		h	m														h
Rotholz (KP)								h		m	m														
Rotholz (AUTh)								h		h	m														
Blauholz (KP)								h		g	g														
Blauholz (AUTh)								h		m	m														

** nicht eindeutig identifizierbar

Tabelle 5.2: Charakteristische Komponenten ausgewählter Naturfarbstoffe bei der Py

Substanz	Brombenzol	Anilin	Methylbenzoldiol	Ethylbenzoldiol	Dihydroindolon	Octadekansäure **	Dokosen **	[Alken]	[Alkan]	Dihydroxy-methoxy-methylanthrachinon	[Alkan]	Phenylimidazoisoindol	Trihydroxy-methylanthrachinon	Hexakosen **	Indigotin	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br]	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br]	[nicht identifiziert]	[arom. N-Br-Verbindung m. 2 Br]	[nicht identifiziert]
Zeit [min]	4,3	5,4	13,9	16,2	18,7	32,3	32,7	34,3	34,5	39,6	40,6	41,3	41,7	43,1	43,5	44,4	46,8	49,3	49,7	51,6
Massen	77 156 158	66 93	78 123 124	123 138	104 133	60 73 129 284	55 57 83 97	55 57 69 83 97	57 71 85	284	57 71 85	231 232	270	57 83 97	104 205 262	75 362 390	75 406	195 295 377	188 189 376	223 295 377
Krapp (TUW)																				
Krapp (AUTh)																				
Cochenille (TUW)																		g		m
Cochenille (AUTh)																		g		h
Saflor (AUTh)						g			g		g									
Safran (KP)														g						
Safran (AUTh)														g						
Kurkuma (KP)																				
Kurkuma (AUTh)																				
Färberwau (AUTh)																				
Gelbbeere (AUTh)										m			m							
Indigo (TUW)		m			m							h			m					
Waid (TUW)		h			m							h			h					
Purpur (KP)	h															m	m		m	
Alkanna (AUTh)							m	m												
Rotholz (TUW)			h	g																
Rotholz (KP)			h	g																
Rotholz (AUTh)			h	g																
Blauholz (KP)			h	m																
Blauholz (AUTh)			h	m																

** nicht eindeutig identifizierbar

der Temperatur, bei 750°C traten vermehrt kleinere Bruchstücke auf. Das Auftreten aussagekräftiger größerer Bruchstücke bei 750°C führte dazu, dass alle weiteren Analysen bei dieser Pyrolysetemperatur durchgeführt wurden, nicht zuletzt, weil damit ein besserer Vergleich mit früheren Untersuchungen möglich war.

Aufgrund der eben beschriebenen Überlegungen wurden für die weiteren Messungen folgende Bedingungen gewählt:
Bei der TD wurde die Pyrolysekammer nach 2 min bei 50°C mit 25°C / min auf 300°C geheizt und diese Temperatur 3 min gehalten. Der GC-Ofen wurde während dieser 15 min auf 35°C gehalten, weiter mit 25°C / min auf 200°C und in einer letzten Stufe mit 10°C / min auf 300°C geheizt und 18,4 min auf dieser Temperatur belassen.
Die Pyrolyse wurde bei 750°C durchgeführt, der GC-Ofen nach 2 min bei 50°C mit 5°C / min auf 300°C geheizt und die Endtemperatur 18 min gehalten.

In den Tabellen 5.1 und 5.2 sind die wichtigsten Peaks der untersuchten traditionellen Farbmaterialien festgehalten, die für deren Unterscheidung herangezogen werden können. Fast alle geprüften Farbstoffe wiesen ein voneinander abweichendes Peakmuster auf, lediglich bei den Rotholz- und Blauholzproben (Farbhölzern mit chemisch ähnlichen Farbkomponenten) waren keine Unterschiede zu erkennen. Hingegen ließen sich die einander sehr ähnlichen Farbstoffe Waid und Indigo sehr wohl auseinanderhalten. Somit lassen sich außer den Farbhölzern auch Vertreter derselben Farbstoffgruppe wie Krapp und Cochenille, Färberwau und Gelbbeere sowie Indigo, Waid und Purpur mittels Py-GC/MS eindeutig identifizieren.

Ebenso haben die Untersuchungen ergeben, dass gleichartige Farbstoffe verschiedener Herkunft sehr ähnliche Peakmuster aufweisen. Beispiele, die von diesem allgemeinen Trend abweichen, sind im Vergleich der TD-Chromatogramme von Safran der Firma KP und der AUTh zu finden. Auch kommt im TD-Chromatogramm vom Krapp der TUW Alizarin als Hauptpeak vor, während diese Komponente im Krapp von der AUTh kaum vorkommt. Schließlich weist auch das Rotholz von der Wiesner-Sammlung einige Peaks in der TD auf, die in den anderen Rotholzproben nicht vorkommen. Die Ursache derartiger Differenzen könnte einerseits in der Farbstoffgewinnung aus den Rohmaterialien begründet sein, hängt

aber andererseits auch mit den Klimabedingungen, dem Erntezeitpunkt der Pflanzenmaterialien, ihrer Trocknungstemperatur und den Lagerungsbedingungen zusammen, die allesamt einen starken Einfluss auf das Muster der Farbinhaltsstoffe haben können [37].

Diese Besonderheiten kündigten sich bereits in den Vorversuchen mittels EGA an: Alle Farbhölzer zeigten einen ähnlichen Verlauf, wobei aber das Rotholz der TUW im unteren Temperaturbereich einen besonders markanten Buckel aufwies. Beim Waid zeigte sich eine zusätzliche Erhebung im Vergleich zum Indigo, der Safran von KP enthielt mehr leichter flüchtige Substanzen als der Safran von der AUTh und auch der Krapp von der TUW wies bei niedrigen Temperaturen eine zusätzliche Erhöhung des Kurvenverlaufs gegenüber dem Krapp von der AUTh auf.

Auch die Farbstoffpyrolysen von Hofbauer [14] zeigten die große Ähnlichkeit zwischen allen Rothölzern und Blauhölzern sowie einen zusätzlichen Peak beim Waid verglichen mit dem Indigo, als Rotholzprobe mit einem eigenen Peakmuster wurde in dieser Arbeit aber das Rotholz von KP ausgemacht. Weiters kamen dort anders als in dieser Arbeit die charakteristischen Peaks in der Probe von der AUTh früher als in der von KP. Vermutlich durch die alleinige Pyrolyse (Hofbauer führte die Untersuchungen ohne TD durch) wurde zudem im Krapp der Wiesner-Sammlung wie auch im Krapp der AUTh kein Alizarinpeak gefunden.

Der Vergleich zwischen den organischen Naturfarbstoffen und ihren zugehörigen Komponenten brachte wie schon bei Hofbauer höchst unterschiedliche Ergebnisse, die vom Auffinden unzersetzter Farbstoffsubstanzen bis zu nur geringer Ähnlichkeit zwischen den Peakmustern des Farbstoffs und der Komponenten reichten.

Am erfolgreichsten verlief die Suche nach unzersetzten Komponenten bei den Farbstoffen Indigo und Waid, aber auch im Krapp wurden solche gefunden, wenn auch in geringeren Mengen. Bei Purpur waren kaum Komponenten in ihrer ursprünglichen Form vorhanden, dafür konnte eine Anhäufung von größeren Br- und N-haltigen Molekülen beobachtet werden, bei denen es sich um Abbauprodukte der Farbstoffkomponenten handeln dürfte. Zudem weisen die Peakmuster des Farbstoffs und der Hauptkomponente Ähnlichkeiten auf.

In Hämatoxylin und im Blauholz treten vermehrt Benzoldiol-Verbindungen auf, ebenso könnten die Hauptpeaks der Kurkuma von Curcumin stammen.

Weshalb bei anderen untersuchten Farbstoffen kein Hinweis auf eine Farbstoffkomponente gefunden werden konnte, ist vielleicht mit der Überdeckung durch andere Bestandteile, die oft in deutlich größeren Mengen vertreten sind, oder durch Reaktionen der Farbkomponenten mit anderen Substanzen während der Pyrolyse erklärbar.

Mehrere Farbstoffkomponenten wie die organischen Säuren der Cochenille konnten aus dem Grund keinen bedeutenden Beitrag zum Peakmuster des zugehörigen Farbmaterials leisten, weil sie offenbar durch starke Wechselwirkung ihrer aktiven Gruppen auf der Kapillarsäule so stark zurückgehalten werden, dass sie den Massendetektor erst gar nicht erreichen. Eine Derivatisierung des Farbmaterials könnte hier Abhilfe schaffen, dadurch würde allerdings der Vorteil einer Einsparung der Probenvorbereitung bei Verwendung dieser Untersuchungsmethode verlorengehen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Py-GC/MS-Methode zur direkten Durchführung des Farbstoffnachweises auf Trägermaterialien. Aus den vorangegangenen TIC-Chromatogrammen wurden für jeden untersuchten organischen Naturfarbstoff die wichtigsten Peaks und deren charakteristische Massen ausgewählt. Sowohl die Chromatogramme der TD wie auch die Pyrogramme der Py wurden im SIM-Modus aufgenommen, um die intensiven Peaksignale der Trägermatrices von Schafwolle, Baumwolle, Seide, Papier und Pergament zu minimieren und so den geringen Farbstoffanteil mit Hilfe der TD/Py-GC/MS sichtbar machen zu können. Purpur wurde auf mehreren Materialien, die anderen Farbstoffe wurden nur auf Schafwolle untersucht.

Die Tabelle 5.3 zeigt für die TD und für die Py der gefärbten Schafwolle die Anzahl der erwarteten Peaks für die ausgewählten organischen Naturfarbstoffe und daneben die Anzahl der tatsächlich gefundenen Peaks. Mit Ausnahme von mit Alkanna und Färberwau gefärbter Schafwolle führte der Einsatz der TD bei allen gefärbten Proben

zu neuen Peaks. Bei der Anwendung der Pyrolyse konnten die meisten Farbstoffe mit Ausnahme von Cochenille, Safran, Indigo und Purpur nicht identifiziert werden.

Tabelle 5.3: Nachweis von verschiedenen Farbstoffen auf Schafwolle

Farbstoff	TD		Py	
	gesuchte Peaks	gefundene Peaks	gesuchte Peaks	gefundene Peaks
Krapp	8	2	8	0
Cochenille	4	7	8	11
Saflor	6	4	3	0
Safran	8	3	3	1
Kurkuma	4	5	1	0
Färberwau	7	0	4	0
Gelbbeere	6	3	7	0
Indigo	5	3	6	4
Purpur	4	0-6	6	0-5
Alkanna	4	0	9	0
Rotholz	7	5	3	0
Blauholz	6	7	4	0

Auffällig ist die Bandbreite der purpurnen Schafwollproben vom Nullbefund bis zu mehreren Peaks. Während in einer purpurfarbenen Schafwollprobe Substanzen gemessen wurden, die im reinen Purpur nicht zu finden waren, wurden bei anderen Proben Substanzen mit den charakteristischen Massen für diesen Farbstoff entdeckt.

In der Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse des Purpurnachweises auf verschiedenen Trägermaterialien zusammengefasst. Neben den bereits genannten Schafwollproben variiert die Zahl der Farbstoffpeaks auch bei den Pergamentproben ähnlich stark, möglicherweise bedingt durch die Verwendung unterschiedlicher Färbetechniken. Nach der Färbung von Baumwolle, Seide und Papier mit Purpur ist mittels TD das Substanzenmuster von reinem Purpur identifizierbar. In keiner mit Purpur gefärbten Probe wurden die mit Hilfe der Pyrolyse festgestellten relativ großen Moleküle aufgefunden.

Tabelle 5.4: Nachweis von Purpur auf verschiedenen Trägermaterialien

Trägermaterial	TD		Py	
	gesuchte Peaks	gefundene Peaks	gesuchte Peaks	gefundene Peaks
Schafwolle	4	0-6	6	0-5
Baumwolle	4	4	6	0-2
Seide	4	4	6	2
Papier	4	4	6	0
Pergament	4	0-3	6	0-2

Insgesamt ergaben somit die meisten untersuchten Proben Hinweise auf die in ihnen vorkommenden organischen Naturfarbstoffe. Für die entwickelte Untersuchungsmethode scheint es jedoch angebracht, zunächst aufgrund der Farbe des Trägermaterials eine Auswahl der in Frage kommenden Naturfarbstoffe vorzunehmen, um auch die zu erwartenden Massen für einen exakten Nachweis festlegen zu können. Wie stark der Nachweis von der Substanzenmatrix der Probe (zum Beispiel von Verunreinigungen oder von anderen Farbstoffen) beeinflusst wird, war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Ebenso wurden Alterungseffekte sowie der Einfluss von unterschiedlichen Färbeverfahren (etwa durch Beizmittel oder Temperaturwahl) nicht betrachtet, wobei die Ergebnisse der Purpurmaterialien die Vermutung bestärken, dass letzterer tatsächlich besteht.

Ein Nachteil der DS-Py-GC/MS zur Identifizierung der Farbstoffe auf Schafwolle, Baumwolle, Seide, Papier und Pergament besteht in der langen Messdauer von insgesamt 2 Stunden je Probe. Da bei manchen untersuchten Proben die TD die besseren Ergebnisse gebracht hat, könnte in diesen Fällen auf die Py verzichtet werden.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen pyrolyse-gaschromatographischen massenspektrometrischen Methode zur Untersuchung von mediterranen organischen Naturfarbstoffen auf gefärbten Materialien wie Schafwolle, Baumwolle, Seide, Papier und Pergament. Während bislang organische Farbstoffe auf gefärbten Materialien erst nach Ablösung vom Trägermaterial mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie analysiert werden konnten, sollte das neue Verfahren ohne aufwändige Probenvorbereitung auskommen.

Kernstücke in der Geräteausstattung waren ein Pyrolysator, in dem das feste, gefärbte Material in zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Schritten der thermischen Desorption und der Pyrolyse ausgesetzt wurde (Double-Shot-Pyrolyse), ein Gaschromatograph mit einer Kapillarsäule zur Auftrennung der verdampfbaren und pyrolysierten Produkte und ein Massenspektrometer, das die Detektion dieser Produkte ermöglichte.

Nachdem die Messungen der traditionellen mediterranen Naturfarbstoffe innerhalb des EU-Projekts MED-COLOUR-TECH zunächst mit einem einfachen Pyrolysator auf einem Gaschromatographen vorgenommen wurden, konnte später auf einen Pyrolysator gewechselt werden, der zur Double-Shot-Pyrolyse befähigt war. Der neue Versuchsaufbau erlaubte die Differenzierung einer Auswahl von Farbstoffen (Krapp, Cochenille, Saflor, Safran, Kurkuma, Färberwau, Gelbbeere, Indigo, Waid, Purpur, Alkanna, Rotholz und Blauholz) verschiedener Herkunft (Historische Wiesner-Rohstoffsammlung der TU Wien, Firma Kremer Pigmente und Aristoteles-Universität Thessaloniki).

In weiterer Folge wurden mit der Double-Shot-Pyrolyse mehrere mit oben genannten organischen Naturfarbstoffen gefärbte Schafwollproben unter Verwendung des Selected-Ion-Monitoring-Modus untersucht, um die Peaksignale der Trägermatrices zu verringern, die bei der Aufnahme des Totalionenstroms dominierten. Auf diese Weise konnten auf dem überwiegenden Teil der gefärbten Schafwollproben die verwendeten Naturfarbstoffe ohne Ablösung vom Trägermaterial nachgewiesen

werden, wobei die besten Ergebnisse bei Cochenille, Indigo und den Färbehölzern erreicht wurden.

Schließlich wurden die Untersuchungen für den Farbstoff Purpur auf weitere Trägermaterialien ausgedehnt, neben Schafwolle auf Baumwolle, Seide, Papier und Pergament. Auch in dieser Messreihe gelang es, das Pigment direkt ohne Probenvorbereitung nachzuweisen, besonders gut auf Baumwolle und Seide. Im Allgemeinen war die Thermische Desorption zum Nachweis des Farbmaterials auf gefärbten Proben besser geeignet als die Pyrolyse.

7. Literaturverzeichnis

1. Hofmann-de Keijzer R. (2008) Natürliche Farbstoffe und traditionelle Färbetechniken. Skriptum zur gleichnamigen Vorlesung, Universität für angewandte Kunst Wien.

2. Meyer U. (1997) Farbstoffe aus der Natur – Geschichte und Wiederentdeckung. Verlag Die Werkstatt, Göttingen, AOL-Verlag, Lichtenau.

3. Hildenbrand G. (1976) Chemie der Kunst- und Farbstoffe. Verlag Herder, Freiburg, Basel, Wien.

4. „Malwerkstatt aus der Steinzeit gefunden“. Salzburger Nachrichten 14.10.2011.

5. Rosenberg E. (2008) Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography-mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry 391, 33-57.

6. Forstenpointner G. et al. (2007) Purple-Dye Production in Lycia – Results of an Archaeozoological Field Survey in Andriake (South-West Turkey). Oxford Journal of Archaeology 26/2, 201–214.

7. Rys P., Zollinger H. (1982) Farbstoffchemie – Ein Leitfaden. Verlag Chemie, Weinheim.

8. Baldinger I. „Von Sonne und Wind, von Papp und Indigo“. Salzburger Nachrichten 14.8.2010.

9. EU Research Projekt INCO CT 2005 015406 Med-Colour-Tech

10. Hofenk de Graaff J. (2004) The colourful past. Archetype Publications, London.

11. Schweppe H. (1993) Handbuch der Naturfarbstoffe. Nikol, Hamburg.

12. http://www.chf.de/eduthek/projektarbeit-naturstoffe-indikatoren.html (abgerufen am 19.9.2011)

13. http://www.roempp.com/prod (abgerufen am 19.10.2011)

14. Hofbauer N. (2009) Pyrolyse-Kapillargaschromatographie von organischen Naturfarbstoffen. Diplomarbeit, Technische Universität Wien.

15. Dietzel B. et al. (1986) Gaschromatographie mit Kapillar-Trennsäulen. Vogel Verlag, Würzburg.

16. Hübschmann H.-J. (1996) Handbuch der GC/MS. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio.

17. Fabbri D. et al. (2000) Analysis of anthraquinoid and indigoid dyes used in ancient artistic works by thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of tetramethylammonium hydroxide. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 56, 167-178.

18. Chiavari G. et al. (2005) Identification of Indigo Dyes in Painting Layers by Pyrolysis Methylation and Silylation. A Case Study: “The Dinner of Emmaus“ by G. Preti. Chromatographia 61, 403-408.

19. Casas-Catalán M. J., Doménech-Carbó M. T. (2005) Identification of natural dyes used in works of art by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry combined with in situ trimethylsilylation. Analytical and Bioanalytical Chemistry 382, 259-268.

20. Rehorek A., Plum A. (2007) Characterization of sulfonated azo dyes and aromatic amines by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry 388, 1653-1662.

21. Degani L. et al. (2014) From Plant Extracts to Historical Textiles: Characterization of Dyestuffs by GC-MS. Chromatographia 77, 1683-1696.

22. Surowiec I. et al. (2007) HPLC-MS of anthraquinoids, flavonoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archeological objects. Journal Separation Science 30, 2070-2079.

23. Blanc R. et al. (2006) Sampling and identification of natural dyes in historical maps and drawings by liquid chromatography with diode-array detection. Journal of Chromatography A 1122, 105-113.

24. De Santis D., Moresi M. (2007) Production of alizarin extracts from Rubia tinctorum and assessment of their dyeing properties. Industrial Crops and Products 26, 151-162.

25. Clementi C. et al. (2007) A spectrometric and chromatographic approach to the study of ageing of madder (Rubia tinctorum L.) dyestuff on wool. Analytica Chimica Acta 596, 46-54.

26. Pawlak K. et al. (2006) Blue natural organic dyestuffs – from textile dyeing to mural painting. Separation and characterization of coloring matters present in elderberry, logwood and indigo. Journal of Mass Spectrometry 41, 613-622.

27. Zhang X., Laursen R. (2008) Application of LC-MS to the analysis of dyes in objects of historical interest. International Journal of Mass Spectrometry 284, 108-114.

28. Cristea D. et al. (2003) Identification and quantitative HPLC analysis of the main flavonoids present in weld (Reseda luteola L.). Dyes and Pigments 57, 267-272.

29. Sanyova J., Reisse J. (2006) Development of a mild method for the extraction of anthraquinones from their aluminum complexes in madder lakes prior to HPLC analysis. Journal of Cultural Heritage 7, 229-235.

30. Masschelein-Kleiner L. (1967) Microanalysis of hydroxyquinones in red lakes. Microchimica Acta 6, 1080-1085.

31. Roelofs W. G. Th. (1972) Thin layer chromatography: an aid for the analysis of binding materials and natural dyestuffs from works of art. International Council of Museums - Committee for Conservation 3rd Triennial Conference, Madrid.

32. Cooksey C. J. (1996) TLC of the indigoid colorants in shellfish purple. Dyes in History and Archaeology 14, 70-77.

33. Hofenk de Graaff J. (1974) A simple method for the identification of indigo. Studies in conservation 19, 54-55.

34. Bremer J. (1991) Quantifizierung der Gerüstsubstanzen von Lignocellulosen durch analytische Pyrolyse–Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Dissertation, Universität Hamburg.

35. Leder S. (2005) Bestimmung von Holz- und Rindenpechen in archäologischen Proben mittels der Pyrolyse-Gaschromatographie. Diplomarbeit, Technische Universität Wien.

36. Frontier Lab, Double-Shot Pyrolyser Model PY-2020iD, Operation Manual, Ver.2.02

37. Adam L., Maltry W. (2004) Temperatureinfluss auf die Farbinhaltsstoffe von Färber-Resede und Krapp beim Trocknen. Fachtagung Arznei- und Gewürzpflanzen 2004, Jena.

Bildnachweis:

B1 zur Verfügung gestellt von Prof. Leopold Puchinger, Technische Universität Wien
B2 vom Autor selbst aufgenommen
B3 entnommen der Bedienungsanleitung des Pyrolysators [36] und vom Autor bearbeitet

LEBENSLAUF

Persönliche Daten

Name:	**DI Andreas Gössl**
Adresse:	Graumanngasse 38/16, 1150 Wien
Telefon:	0680/1227597
E-Mail:	andreasgoessl@gmx.at
Geburtsdatum:	16. Juli 1977
Geburtsort:	Zwettl
Staatsbürgerschaft:	Österreich

Ausbildung

seit 04/2006 — **TU Wien, 1040 Wien**
Doktoratsstudium der technischen Naturwissenschaften
Dissertation am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften: „Identifizierung historischer mediterraner Farbstoffe und Pigmente mittels Double-Shot-Pyrolyse-Kapillargaschromatographie/MS(FID)“

10/1997 – 08/2005 — **TU Wien, 1040 Wien**
Studium Technische Chemie
Studienzweig Analytische und Physikalische Chemie
- Schwerpunkt: Umweltanalytik
- Wahlfächer: Umwelt, Lebensmittel, Naturstoffe
- Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologien und Analytik: „Cellulose und Anhydrozucker in Niederschlagsproben“

09/1988 – 05/1996 — **Bundesgymnasium Zwettl, 3910 Zwettl**
humanistischer Zweig
Matura mit ausgezeichnetem Erfolg

Zivildienst

10/1996 – 08/1997 — **Niederösterreichisches Landespensionisten- und -pflegeheim Schrems, 3943 Schrems**
- Assistent der Physiotherapeutin
- Unterstützung der Seniorenbetreuung
- Pflege von Leib- und Rollstühlen
- Mithilfe in der Verwaltung
- fallweise Unterstützung der Pflege oder des Haustechnikers

Berufserfahrung

seit 01/2006	**Dr. Othmar Poinstingl Wirtschaftstreuhand KG, 3910 Zwettl** Büroangestellter - Hilfstätigkeiten im Bürobetrieb und im Bürogebäude - Bildungskarenz (08/2014-07/2015)
04/2006 – 12/2010	**TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, 1060 Wien** wissenschaftlicher Mitarbeiter - Untersuchung von Farbstoffen und gefärbten Textilien (GC/FID, GC/MS und HPLC) - Untersuchung von Siegel (GC/FID) - Untersuchung von Papierproben (GC/FID) - Untersuchung von Fischleimen (GC/FID) - Messung von Sulfonamiden in Honigproben (HPLC) - Messung von Aldehydproben (HPLC)
03/2002 – 06/2005	**TU Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik, 1060 Wien** wissenschaftlicher Mitarbeiter - Messung von NO_x- und SO_2-Konzentrationen in der Luft mittels Passivsammler (Ionenchromatographie) - Messung von Cellulose, Levoglucosan, Galactosan und Mannosan in Niederschlagsproben (enzymatische Analyse und HPLC)

Zusatzqualifikationen

Sprachen:	Deutsch (Muttersprache) Englisch (fließend in Wort und Schrift)
PC-Kenntnisse:	Microsoft Office (Excel, PowerPoint, Word) Laborprogramme (Borwin, Chromeleon, Xcalibur) Darstellungs-/Zeichenprogramme (Origin, Symyx Draw)
Führerschein:	Klasse B

Hobbys und Interessen

Laufen
Radfahren
Zeitunglesen
Umweltschutz
Numismatik

Wien, 29. Oktober 2017